



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV KONSTRUOVÁNÍ**

INSTITUTE OF MACHINE AND INDUSTRIAL DESIGN

**ZLEPŠENÍ SEDIMENTAČNÍ STABILITY MR KAPALIN  
POUŽITÍM BENTONITOVÝCH JÍLŮ**

ENHANCING OF SEDIMENTATION STABILITY USING BENTONIT BASED CLAYS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Lukáš Michal

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Jakub Roupec, Ph.D.

BRNO 2021



# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav konstruování  
Student: **Bc. Lukáš Michal**  
Studijní program: Strojní inženýrství  
Studijní obor: Konstrukční inženýrství  
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Roupec, Ph.D.**  
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Zlepšení sedimentační stability MR kapalin použitím bentonitových jíílů**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Výzkumný tým Diagnostiky vyvíjí ve spolupráci s INHA University (Korea) a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně magnetoreologickou kapalinu (MRF) s vysokou sedimentační stabilitou a vysokým MR efektem. Stabilitu lze docílit za použití aditiv, které ovlivňují interakci mezi částicemi a zvyšují jejich hydraulický poloměr, což pomáhá udržet částice ve vznosu. U komerčních MR kapalin je složení aditiv obchodním tajemstvím. Zpětnou chemickou analýzou lze použítá aditiva označit jen typově. Předběžné analýzy ukazují, že jde o aditiva na bázi bentonitových jíílů, kterých ale existuje obrovské množství. Jako další technologie se jeví použití polymerem krytých částic, kdy polymer výrazně sníží výslednou hustotu a zamezí koagulaci (shlukování) s ostatními částicemi. V rámci předchozí práce byly vytipovány vhodné velikosti částic pro aplikaci. Polymerem kryté částice budou připraveny ve Zlíně.

Typ práce: výzkumná  
Výstup práce: publikační výsledek (J, D)  
Projekt: GAČR

**Cíle diplomové práce:**

Hlavním cílem je popsat sedimentační vlastnosti magnetoreologické kapaliny obsahující 5–mikronové částice a vybrat aditivum, které bude z testovaných aditiv vykazovat nejvyšší sedimentační stabilitu.

Dílčí cíle diplomové práce:

- vyhodnocení sedimentační stability monodisperze s disperzanty a detergenty používanými v průmyslových olejích proti sedimentaci znečišťujících pevných částic,
- vyhodnocení sedimentace monodisperze s aditivem na bázi bentonitových jíílů,
- vyhodnocení sedimentační stability monodisperze s polymerem krytými částicemi,
- vyhodnocení sedimentační stability monodisperze se speciálně upravenou emulzí.

Požadované výstupy: průvodní zpráva, laboratorní protokol, digitální data.

Rozsah práce: cca 72 000 znaků (40 – 50 stran textu bez obrázků).

Časový plán, struktura práce a šablona průvodní zprávy jsou závazné:

<http://ustavkonstruovani.cz/texty/magisterske-studium-ukoncení/>

**Seznam doporučené literatury:**

DVOŘÁČEK, O. Studium stability bidisperzní MR kapaliny a jejího magnetoreologického efektu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 136 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jakub Roupec, Ph.D.

BERKA, P. Studium sedimentace magnetoreologických kapalin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 110 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jakub Roupec, Ph.D.

MALKIN, A. J. a A. I. ISAYEV. Rheology - Concepts, Methods, and Applications. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2012. ISBN 978-1-895198-49-2.

MALKIN, A. J. Rheology fundamentals. Toronto-Scarborough: ChemTec Publishing, 1994. ISBN 1-895198-09-7.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Martin Hartl, Ph.D.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na problematiku sedimentační stability magnetoreologických kapalin, která představuje jednu z nejdůležitějších vlastností určujících spolehlivost těchto kapalin. Vyšší sedimentační stability může být dosaženo několika způsoby. Metody, které jsou blíže zkoumány v této práci, jsou polymerizace částic a přidání aditiv na bázi jílových minerálů. Obě dosahují pozitivních výsledků projevujících zvýšenou sedimentační stabilitu. V případě některých aditiv je však účinek mnohem vyšší. Konkrétně aditivum CLAYTONE 40 dosahuje nižší rychlosti sedimentace částic při zachování stejné viskozity jako komerční kapalina LORD-122ED. Výsledky přináší podstatné poznání ve zkoumané oblasti a mohou přiblížit magnetoreologické kapaliny k širšímu komerčnímu využití.

## KLÍČOVÁ SLOVA

MR kapalina, sedimentační stabilita, polymerizace částic, aditiva na bázi jílu

## ABSTRACT

The diploma thesis is focused on the issue of sedimentation stability of magnetorheological fluids, which represents one of the most important characteristics determining the reliability of these fluids. Higher sedimentation stability can be achieved in several ways. Methods that are further examined in the thesis include particle polymerization and the addition of clay mineral additives. Both achieve positive results by showing increased sedimentation stability. However, in the case of additives, the effect is much higher. In particular, the CLAYTONE 40 additive achieves a lower particle sedimentation rate while maintaining the same viscosity as the commercial LORD-122ED. The results provide significant knowledge in the field and can bring magnetorheological fluids closer to wider commercial use.

## KEYWORDS

MR fluid, MRF, sedimentation stability, particle polymerization, clay-based additive, organo-clay



## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MICHAL, Lukáš. *Zlepšení sedimentační stability MR kapalin použitím bentonitových jílu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-13]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129600>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav konstruování. Vedoucí práce Jakub Roupec.





## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Jakubu Roupce Ph.D. za jeho vedení a odbornou pomoc při řešení této diplomové práce. Poděkování také patří Ing. Pavlu Němcovi za přínosné doporučení. Dále Ing. Zbyňku Streckerovi Ph.D. a Ing. Michalovi Kubíkovi Ph.D. za nesmírnou pomoc při vytváření anglického článku pro impaktovaný časopis.

## PROHLÁŠENÍ AUTORA O PŮVODNOSTI PRÁCE

Prohlašuji, že diplomovou práci jsem vypracoval samostatně, pod odborným vedením Ing. Jakuba Roupce Ph.D. Současně prohlašuji, že všechny zdroje obrazových a textových informací, ze kterých jsem čerpal, jsou řádně citovány v seznamu použitých zdrojů.

.....

Podpis autora





# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ</b>	<b>16</b>
2.1	Obecné poznatky o sedimentaci částic	16
2.1.1	Vliv velikosti částic, jejich koncentrace a viskozity nosné kapaliny	16
2.1.2	Vliv bidisperzního složení částic	22
2.2	Účinek aditiv na vlastnosti MR kapalin	24
2.3	Účinek polymerizace částic na vlastnosti MR kapalin	36
<b>3</b>	<b>ANALÝZA PROBLÉMU A CÍL PRÁCE</b>	<b>46</b>
3.1	Analýza problému	46
3.2	Analýza, interpretace a zhodnocení poznatků z rešerše	46
3.2.1	Obecné poznatky vlastností MR kapalin	46
3.2.2	Účinek polymerizace částic na vlastnosti MR kapalin	48
3.2.3	Účinek aditiv na vlastnosti MR kapalin	50
3.3	Cíl práce	52
<b>4</b>	<b>MATERIÁL A METODY</b>	<b>53</b>
4.1	Postup řešení	53
4.2	MR kapalina	54
4.2.1	Nosná kapalina	54
4.2.2	Neupravené částice	54
4.2.3	Polymerizace částic	55
4.2.4	Aditiva	56
4.3	VZORKY MR KAPALIN	58
4.3.1	Příprava vzorků MR kapalin	58
4.3.2	Vzorek MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou emulzí	59
4.4	Sedimentační testy	59
4.4.1	Měřicí zařízení	60
4.4.2	Metoda vyhodnocení	62
4.5	Měření tokových křivek	63
4.5.1	Měřicí zařízení	64
4.5.2	Metoda vyhodnocení	65
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY</b>	<b>66</b>

5.1	Aditiva neovlivňující sedimentační stabilitu MR kapalin	66
5.2	Aditivum CLAYTONE APA	68
5.3	Aditivum CLAYTONE 40	70
5.3.1	MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32	70
5.3.2	MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou olejem OL-J3	76
5.3.3	MR kapalina s menší velikostí částic	81
5.4	Polymerizované částice	83
5.5	MR kapalina s nosnou kapalinou tvořenou emulzí	85
<b>6</b>	<b>DISKUZE</b>	<b>87</b>
6.1	Účinek aditiva CLAYTONE APA	87
6.2	Účinek aditiva CLAYTONE 40	89
6.2.1	Vliv aditiva na rychlost sedimentace, viskozitu a mez toku	89
6.2.2	MR kapalina s menší velikostí částic	92
6.2.3	Porovnání s komerční kapalinou	94
6.3	Polymerizované částice	95
6.4	MR kapalina s nosnou kapalinou tvořenou emulzí	95
<b>7</b>	<b>ZÁVĚR</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN</b>	<b>104</b>
<b>10</b>	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ A GRAFŮ</b>	<b>105</b>
<b>11</b>	<b>SEZNAM TABULEK</b>	<b>110</b>
<b>12</b>	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b>	<b>112</b>
	PŘÍLOHA IV	113

# 1 ÚVOD

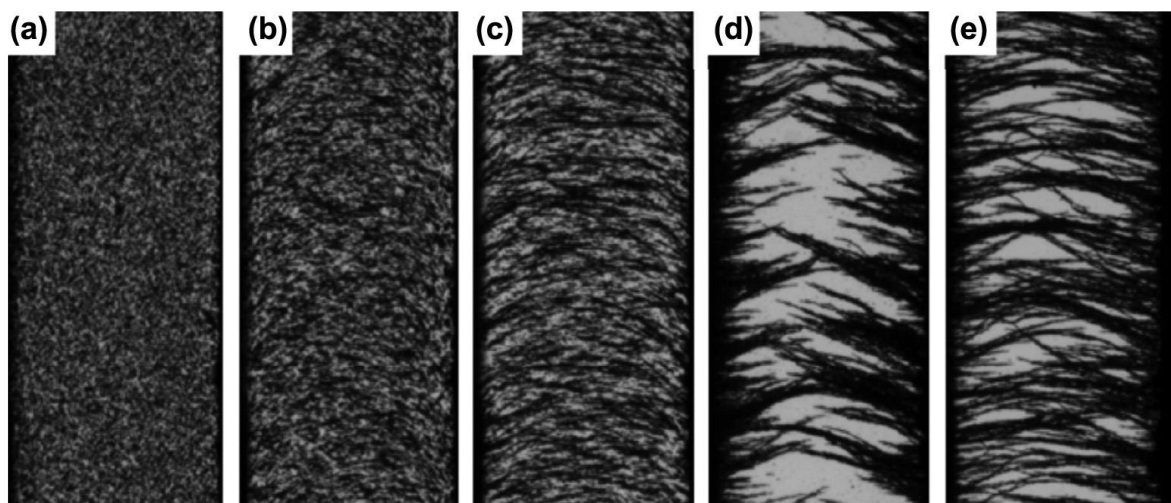
Magnetoreologické kapaliny (dále v textu MR kapaliny) řadíme mezi tzv. inteligentní materiály, popřípadě inteligentní kapaliny, pro jejich schopnost měnit své vlastnosti. Základním složením odpovídají suspenzi. Skládají se z nosné kapaliny a pevných, magnetických částic. V přítomnosti magnetického pole se částice uspořádají do struktury řetězců. Tento jev se projevuje řádovým zvýšením meze toku kapaliny, za kterou nastává tečení a je s přesností řízena intenzitou magnetického pole. Velikost, o kterou se navýší mez toku se označuje jako magnetoreologický efekt (dále v textu MR efekt). MR kapalina získává gelovou, pevnou podobu, kterou lze popsat jako Binghamský materiál.

Částice mají velikost v řádech nanometrů až mikrometrů, a kvůli jejich vyšší hustotě vůči prostředí tak dochází k jejich sedimentaci v nosné kapalině. Schopnost sedimentace částic představuje podstatnou nedokonalost a je hlavním rozdílem mezi MR kapalinami a ferrokapalinami.

Za účelem snížit sedimentaci se zkoumá chování částic v nosné kapalině dle jejich velikosti [1–5], složení (monodisperzní, bidisperzní, polydisperzní) [1, 3, 4, 6, 7] a koncentrace v nosné kapalině [1, 5, 8]. Další studie zaznamenaly podstatný úspěch s technologií polymerizace [9–11]. Jedná se o komplexní povrchovou úpravu částic na molekulární úrovni [12]. Polymerní materiál na povrchu částic také zabraňuje jejich shlukování – další a související problém těchto kapalin [9]. Dalším řešením je použití aditiv. Různá aditiva mají schopnost výrazně ovlivnit sedimentaci částic, ale také představují relativně jednoduché řešení, které nepřidává na složitosti přípravy stabilní MR kapaliny. Předně se jedná o aditiva s obsahem jílových minerálů, jako jsou bentonitové jíly (jinak montmorillonite) spadající do kategorie filosilikátů [13]. Pokud se jíl z kategorie filosilikátů organicky upraví, nazývá se (anglicky) organoclay [14, 15]. Právě tato aditiva jsou často zkoumána pro dosažení vyšší sedimentační stability MR kapalin [15–18].

Prezentovaná diplomová práce navazuje na práci Ing. Ondry Dvořáčka [1], jehož předmětem zkoumání byla vhodná velikost částic, jejich koncentrace a složení (monodisperze, bidisperze) vzhledem k rychlosti sedimentace částic a MR efektu. Prezentovaná práce zkoumá účinky polymerizovaných částic a vybraných aditiv na sedimentační stabilitu MR kapalin. Sedimentační stabilita je zde charakterizována dvěma způsoby – rychlostí sedimentace částic a disperzí (rozptylem) částic v usazeném sedimentu. Rychlost sedimentace částic popisuje sedimentační stabilitu ve fázi pohybu částic, před vytvořením sedimentu. Disperze částic v sedimentu popisuje sedimentační stabilitu po ustálení pohybu částic a vytvoření sedimentu. Částice se mohou v sedimentu uspořádat tak těsně, že je prakticky nemožné částice v nosné kapalině zpětně rozmíchat. Rychlost sedimentace částic je v této práci určující vlastností sedimentační stability. Disperze částic v sedimentu je pro svoji důležitost zmíněna a diskutována při zaznamenání navýšení objemu sedimentu nebo pokud je změna vizuálně vyzorována.

MR kapaliny se stále zkoumají pro zlepšení jejich vlastností a představují rozsáhlou oblast výzkumu. VUT FSI dosáhlo významných pokroků v podobě tlumičů využívající princip MR kapalin. Spolehlivost a pracovní vlastnosti těchto a jiných aplikací spočívají na složení MR kapalin.



Obr. 1-1 MR kapalina v (a) neaktivním magnetickém poli a (b-e) postupné a konečné tvoření řetězců částic při konstantním magnetickém poli (magnetickém siločáry jsou v horizontálním směru). [19]

## 2 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ

Důležité poznatky týkající se sedimentace částic v MR kapalinách jsou v této kapitole shrnuty do třech částí. První část vysvětluje obecné účinky ovlivňující sedimentaci částic. Studie zabývající se danou problematikou se zaměřují na vliv velikosti částic, jejich koncentraci v nosné kapalině a složení (monodisperzní a bidisperzní). Druhá a třetí část se blíže věnuje modifikacím MR kapalin, které jsou zkoumány v této práci, tedy polymerizaci částic a použití aditiv.

Sedimentační stabilita, dosažená ve studiích, je v této kapitole nejvýznamnější. Výsledky vybraných studií jsou popsány společně s dosaženým MR efektem. V této práci není měření, ale je podstatnou vlastností MR kapalin určující jejich hlavní pracovní vlastnost – magnetoreologický projev. Právě proto je důležité dávat výsledky sedimentační stability do souvislosti s dosaženým MR efektem. Jak ukazují následující studie, je velká snaha nesnižovat MR efekt při dosažení sedimentační stability.

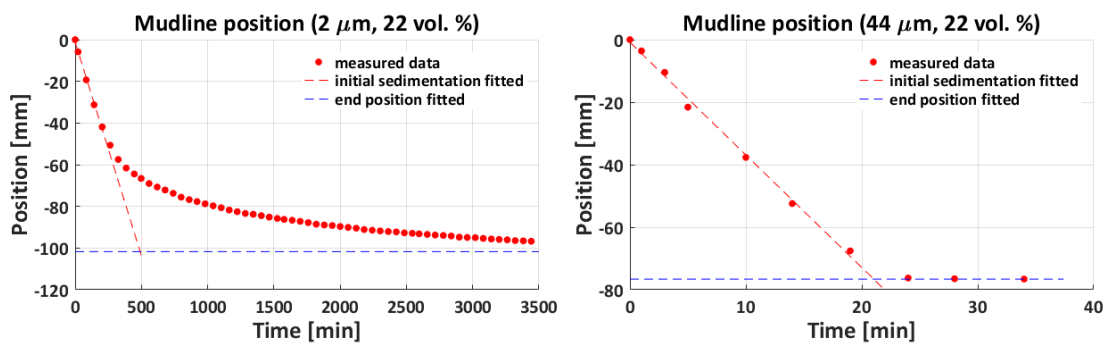
### 2.1 Obecné poznatky o sedimentaci částic

Studie, které zkoumaly vliv velikosti částic, jejich složení (monodisperzní, bidisperzní, polydisperzní) a koncentraci, jsou uvedeny v této podkapitole. Jedná se o zásadní a obecné informace, které jsou nutné pro ucelený popis a pochopení problematiky sedimentace částic v MR kapalinách.

#### 2.1.1 Vliv velikosti částic, jejich koncentrace a viskozity nosné kapaliny

Velikost použitých částic má výrazný vliv na sedimentaci částic, jak ukazují výsledky z diplomové práce od **Dvořáčka** [1]. Částice karbonylu železa od firmy BASF, které se vyznačují vysokou čistotou až 99,5 %, jsou otestovány v různých velikostech. Nosná kapalina je tvořena směsí dvou minerálních olejů od firmy Paramo – OL-J3 a OL-J32. Olej OL-J32 má výrazně vyšší hustotu oproti oleji OL-J3. V diplomové práci není použito žádných aditiv upravujících nosnou kapalinu. Stejně tak nejsou částice žádným způsobem upraveny. Sedimentační testy jsou provedeny na měřícím „standu“ využívající magnetickou indukci pro zjištění polohy hladiny sedimentujících částic [20, 21]. Na obr. 2-1 jsou zobrazeny sedimentační křivky pro velikost částic 2  $\mu\text{m}$  a 44  $\mu\text{m}$ . Je důležité zmínit, že použití velikosti částic 44  $\mu\text{m}$  není v praxi ani ve výzkumné oblasti zcela běžné.

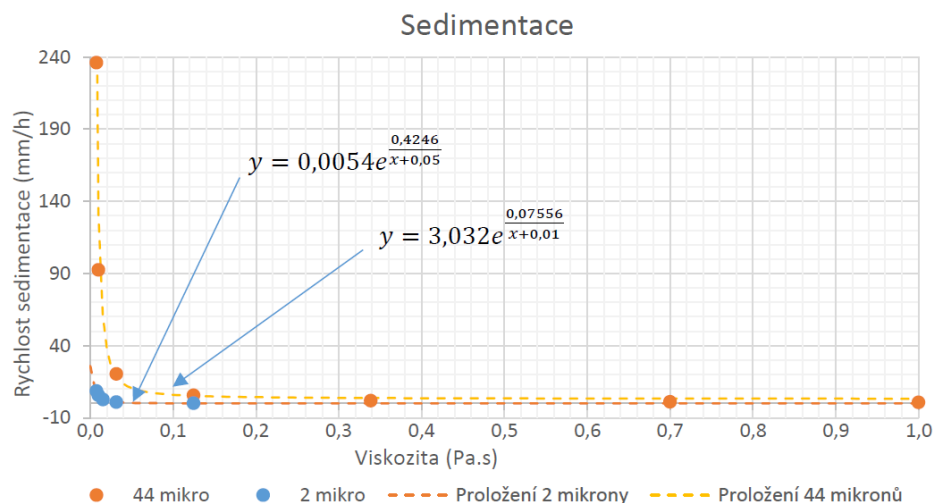




Obr. 2-1 Sedimentace částic s velikostí 2 µm (vlevo) a 44 µm (vpravo).

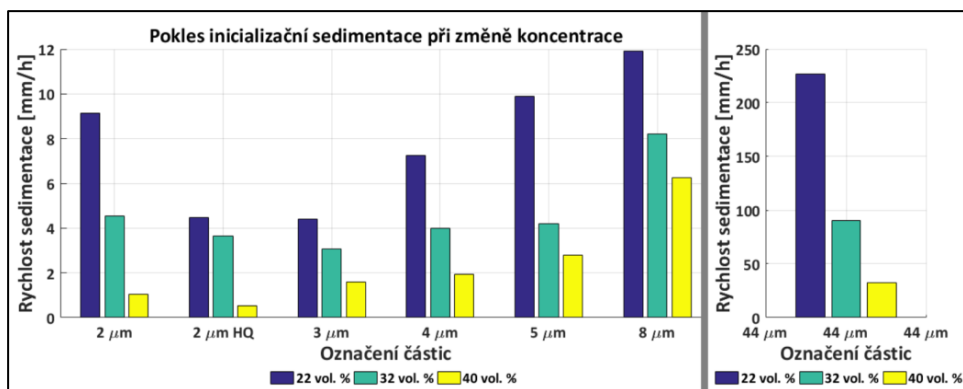
Směrnice červené lineární krivky určuje hodnotu rychlosti sedimentace. Sedimentace částic a jeho průběh je způsoben rozdílnou hustotou částic vůči nosné kapalině. Respektive je to způsobeno vlivem odporu prostředí působící proti částici v nosné kapalině (definováno pomocí Stokes' law) [22]. Jak bude ukázáno dále na Obr. 2-3, větší částice dosahují vyšší rychlosti sedimentace.

Dvořáček také určuje závislost rychlosti sedimentace na viskozitě nosné kapaliny. Rychlost sedimentace je změřena pro různé poměry dvou složek tvořících směs nosné kapaliny. Obě velikosti částic, ukázané výše (2 µm a 44 µm), jsou použity pro každý poměr směsi. Výsledný vztah mezi rychlostí sedimentace a viskozitou nosné kapaliny je na Obr. 2-2. Rychlost sedimentace se snižuje s vyšší viskozitou nosné kapaliny. Snížení rychlosti je v oblasti nízké viskozity extrémní. Avšak rychlost sedimentace se od určité hodnoty viskozity příliš nemění a pro menší velikost částic tato stagnace nastává od nižší viskozity.



Obr. 2-2 Závislost rychlosti sedimentace na viskozitě nosné kapaliny.

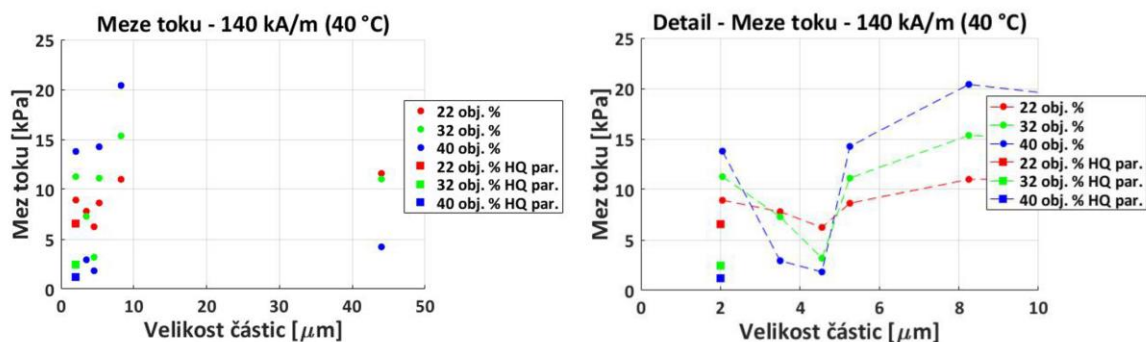
Obr. 2-3 ukazuje výsledky sedimentačních testů pro další velikosti částic. Každá z velikostí je změřena ve třech různých koncentracích částic – 22 obj.%, 32 obj.%, 40 obj.%. Výsledky ukazují trend snižování rychlosti sedimentace při použití menší velikosti částic nebo vyšší koncentrace.



Obr. 2-3 Rychlost sedimentace pro monodisperzi jiných velikostí částic a jejich objemové koncentraci.

Dle autora je vyšší rychlost sedimentace pro třídu velikosti 2 μm, bez označení HQ, zapříčiněna shlukováním částic.

Měření meze toku MR kapaliny obsahující zmíněnou třídu částic ukazuje obdobné výsledky. Mez toku je vyšší než mez toku pro velikosti 2 μm s označení HQ (obr. 2-4). Měření je provedeno na slit-flow reometru v aktivním magnetickém poli, které umožňuje velké smykové spády. Vyšší meze toku, popřípadě MR efektu, dosahují větší velikosti částic. Velikost částic 44 μm nedosahuje nejvyšší meze toku. Znamená to, že nejvyšší meze toku nelze dosáhnout použitím největších částic, je potřeba určit konkrétní velikost částic. V tomto případě se jedná o velikost částic mezi 8 μm (pro které je naměřena nejvyšší mez toku) a 44 μm (pro které se mez toku začíná snižovat).



Obr. 2-4 Dosažené meze toku v závislosti na velikosti částic. Obrázek vpravo a vlevo představuje stejný graf.

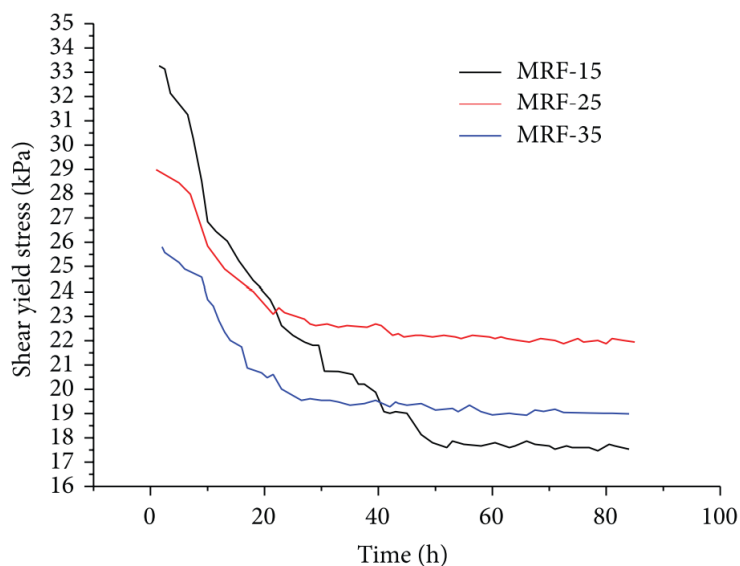
Studie od **Zhang** [2] se sice zabývá opotřebením částic, nicméně přináší také porovnání tří velikostí částic vzhledem k sedimentaci a mezi toku (Tab. 2-1). Sedimentace částic a mez toku MR kapalin je zjištěna před testem opotřebením a po jeho dokončení. Test opotřebením je proveden na převodovém zařízení, podobné hydraulické spojce. Zařízení určuje převedený krouticí moment změnou viskozity MR kapaliny. Během měření se udržuje konstantní magnetické pole za regulace budícího proudu (3,5 A) a zátěž vyvozená brzdou (0,4 A).

Tab. 2-1 Označení vzorků s ohledem na velikost použitých částic.

Index	Particle model	$D_{av}$ (average diameter)/ $\mu\text{m}$	Particle size distribution		
			$D(0.1)$	$D(0.5)$	$D(0.9)$
MRF-15	MPS-MRF-15	3–5	$\leq 2.5$	$\leq 4.5$	$< 8$
MRF-25	MPS-MRF-25	2.5–3.5	$\leq 2.0$	$\leq 4.0$	$< 7$
MRF-35	MPS-MRF-35	1.5–2.8	$\leq 1.5$	$\leq 2.5$	$< 5$

Vzorky MR kapalin jsou připraveny s 20 obj.% koncentrace částic karbonylu železa. Použitá nosná kapalina není uvedena. Povrch částic je v této studii upraven použitím surfaktantu, který není blíže specifikován. Surfaktant je míchán s nosnou kapalinou při 50 °C po dobu 2 hodin. Poté jsou za stálého míchání přidány částice a po nespecifikované době jsou považovány za rovnoměrně rozptýlené. Poslední krok přípravy zajišťuje pokrytí povrchu částic surfaktantem použitím planetového kulového mlýnu po dobu 10 hodin.

Mez toku je určena z přeneseného kroutícího momentu. Záznam meze toku s hodinovým intervalem, trvající 3 až 4 dny za konstantního magnetického pole, ukazuje Obr. 2-5. Pokles křivek je projev opotřebení částic způsobené nepřetržitým provozem převodového zařízení v aktivním magnetickém poli. Neporušené částice jsou změřeny v čase 0 hodin, kde větší částice dosahují vyšší meze toku. Konkrétně velikost částic 1,5–2,8  $\mu\text{m}$  dosahuje 26 kPa, 2,5–3,5  $\mu\text{m}$  dosahuje 29 kPa, 3–5  $\mu\text{m}$  dosahuje 33,5 kPa. Mez toku se opotřebováním částic prudce snižuje a ustálí se v tomto případě do 30 až 50 hodin. Největší velikost částic (3–5  $\mu\text{m}$ ) zaznamenala největší snížení meze toku, o 15,5 kPa a na konci měření dosahuje nejnižší hodnoty ze zkoumaných částic.



Obr. 2-5 Mez toku MR kapaliny za konstantního magnetického pole v převodovém zařízení v závislosti na čase.

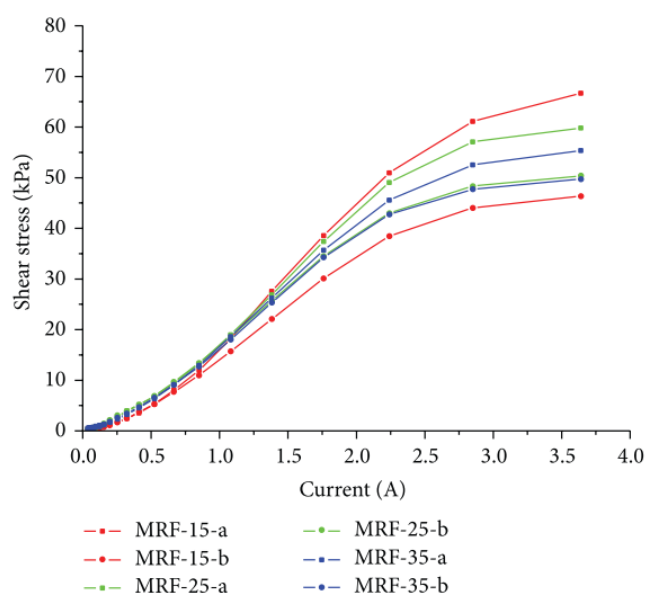
Reologické měření těchto vzorků se opakovalo na rotačním reometru [23], a to před testem opotřebení a po jeho dokončení. Rozlišení vzorků MR kapalin je dále upřesněno v Tab. 2-2. Vzorky před testem opotřebení jsou označeny písmenem *a*. Stejně vzorky po testu opotřebení nesou koncové označení *b*.

Tab. 2-2 Označení vzorků pro měření na rotačním reometru neopotřebovaných (Control group) a opotřebovaných (Experimental group) částic.

Serial number	Control group	Experimental group
1	MRF-15-a	MRF-15-b
2	MRF-25-a	MRF-25-b
3	MRF-35-a	MRF-35-b

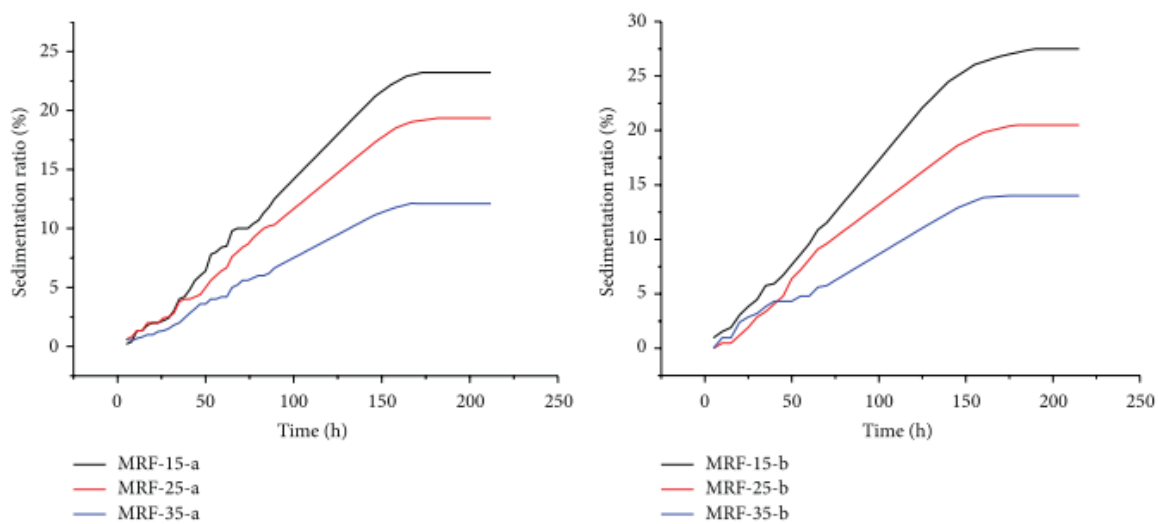
Měření používá stejný budicí proud (od 0 do 3,5 A). Dalším parametrem měření je smykový spád  $10 \text{ s}^{-1}$  a velikost štěrbinu 0,5 mm.

Výsledky smykového napětí jsou znázorněny na Obr. 2-6. Výsledky korelují s grafem popsaným výše. Vyššího smykového napětí dosahují větší částice. Proložená křivka měřených bodů navíc ukazuje saturaci částic. Nárůst smykové napětí se v nízkých hodnotách budicího proudu zvyšuje, ale ve vyšších hodnotách začíná klesat. Magnetizace částic je až do bodu saturace stále slabší. Další měření stejných MR kapalin, po skončení testu opotřebení, opět ukazují pokles magnetoreologického projevu a význam opotřebení částic v aplikacích.



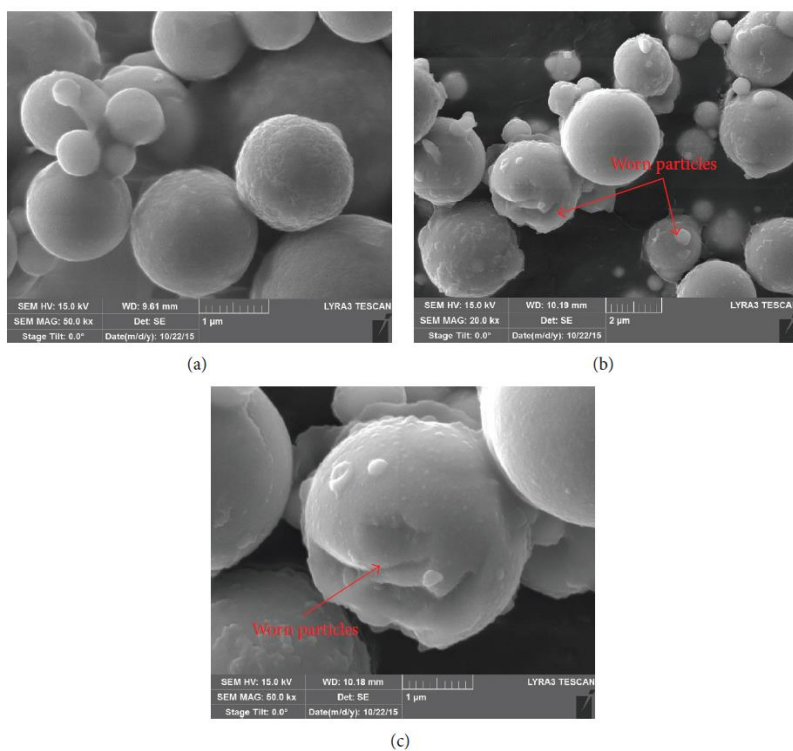
Obr. 2-6 Záznam z měření meze toku pro neopotřebené (-a) a opotřebené částice (-b).

Magnetoreologická měření a testy opotřebení jsou provedeny společně se sedimentačními testy. Jedná se o stejné vzorky MR kapalin, ukázané na obrázku výše. Sedimentační testy jsou vyhodnocené pozorovací metodou po dobu 10 dnů, na 25 ml válcích. Záznam v grafu (Obr. 2-7) ukazuje vyšší rychlost sedimentace pro větší velikosti částic. Disperze usazených částic se také mění a menší částice, dosahující nižší rychlosti sedimentace, také dosahují vyšší disperze. Porovnání opotřebených a neopotřebených částic, ukazuje stejný čas vytvoření sedimentu, ale horší disperzi usazených částic pro opotřebené částice, tvořící těsnější uspořádání v sedimentu.



Obr. 2-7 Měření sedimentace pro neopotřebené (a) a opotřebené částice (b).

Včetně těchto měření studie také předkládá snímky z elektronového mikroskopu (SEM) na Obr. 2-8, na kterých je patrné fyzické opotřebení částic.

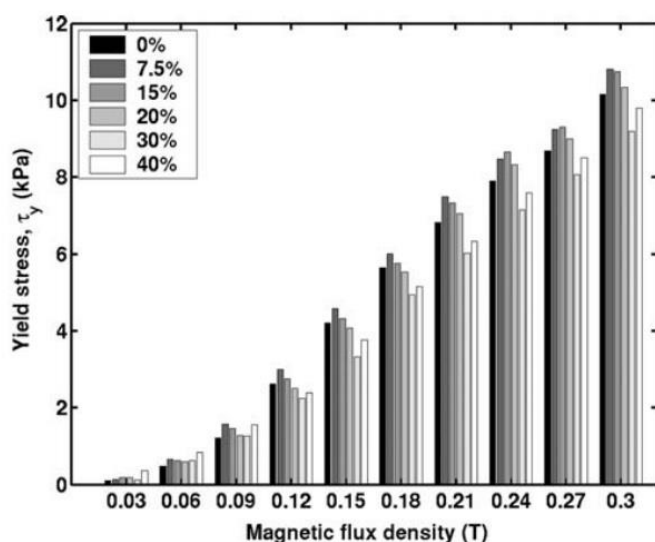


Obr. 2-8 SEM Snímky neopotřebovaných částic (a) a opotřebovaných částic (b, c).

### 2.1.2 Vliv bidisperzního složení částic

Vlivem bidisperzního složení se ve své studii zabývá **Wereley** [7]. Zkoumané vzorky mají sekundární složku částic jiné velikosti, a to v rozsahu od 2,5 do 40 hm.% vůči celkové koncentraci částic. Celkem je v takovém rozsahu vytvořeno 11 vzorků a prezentovány jsou pouze některé z nich. Všechny vzorky jsou vytvořeny s koncentrací částic 60 hm% o velikosti 30  $\mu\text{m}$  a 28 nm. Nanočástice jsou vyrobeny od firmy Materials Modification. MR kapana, ke které se tyto vzorky s bidisperzním složením porovnávají, je tvořena stejnými složkami pouze v monodisperzním složení. Obsahuje pouze částice o velikosti 30  $\mu\text{m}$  s koncentrací 60 hm%. Studie je zaměřena na měření sedimentace částic a meze toku v aktivním magnetickém poli. Sedimentace je měřena pomocí laserového snímání [24]. Mez toku je měřena na reometru s paralelními disky [6, 25].

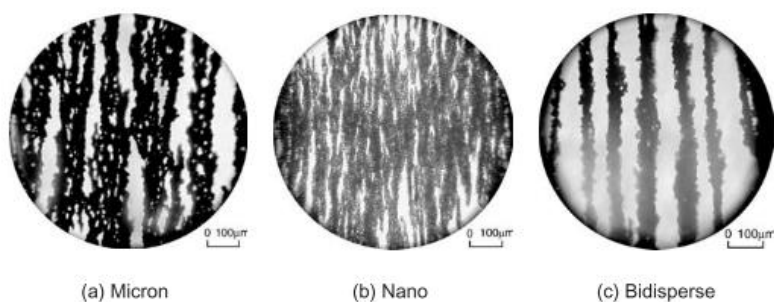
Meze toku různých poměrů bidisperzního složení v závislosti na magnetické indukci jsou ukázány na obr. 2-9.



Obr. 2-9 Smykové napětí pro různé magnetické toky a koncentrace sekundární složky (0–40 %).

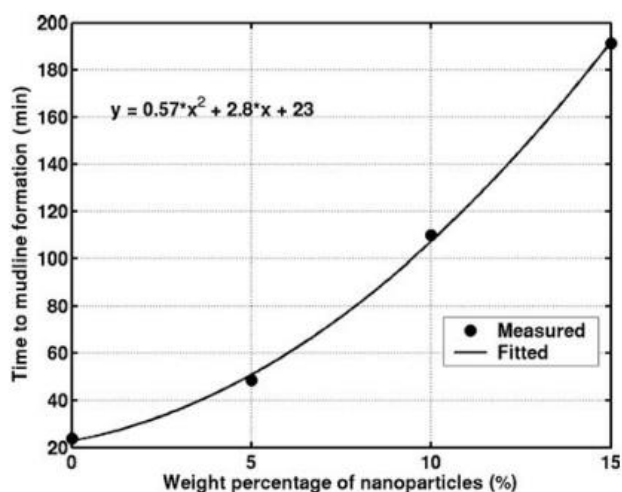
Graf poukazuje na několik trendů. Zvýšení meze toku při zvýšení magnetické indukce je zřejmé. Druhý trend se projevuje pro jednotlivé magnetické indukce mezi všemi vzorky. Koncentrace 7,5 až 20 hm.% sekundární složky částic zvyšuje mez toku MR kapaliny. Další navýšení koncentrace má za následek snížení meze toku, je nižší než monodisperzní složení. Nejnižších hodnot dosahuje vzorek s koncentrací sekundární složky částic 30 hm.%.

Snímky z optického mikroskopu mohou nabízet vysvětlení dosažených výsledků výše (Obr. 2-10). Také dávají představu o chování částic v magnetickém poli. MR kapalina bidisperzního složení tvoří přímé vázané řetězce částic. Změna struktury je předpokládána příčina lepšího magnetoreologického projevu – zvýšení meze toku.



Obr. 2-10 Řetězce částic v magnetickém poli MR kapalin monodisperzního složení s (a) mikročásticemi nebo (b) nanočásticemi a (c) bidisperzního složení.

Sedimentační testy se provedly pouze pro některé vzorky v rozsahu 0 až 15 hm.% (obr. 2-11). Výsledný graf ukazuje časový rozsah do vytvoření konečného sedimentu částic. Oproti mezi toku se sedimentační stabilita zvyšuje s přibývajícím podílem menších sekundárních částic. Náhrada 15 hm.% mikročástic nanočásticemi prodlužuje vytvoření konečného sedimentu z 20 min na 190 min.



Obr. 2-11 Čas sedimentace v závislosti na procentu nahrazení mikročástic.

Mez toku v aktivním magnetickém poli nevykazuje kontinuálně vzrůstající trend. Wereley proto považuje za nejvýhodnější, s ohledem na sedimentační stabilitu a mez toku, použít bidisperzní složení s koncentrací sekundární složky 20 hm.%.

## 2.2 Účinek aditiv na vlastnosti MR kapalin

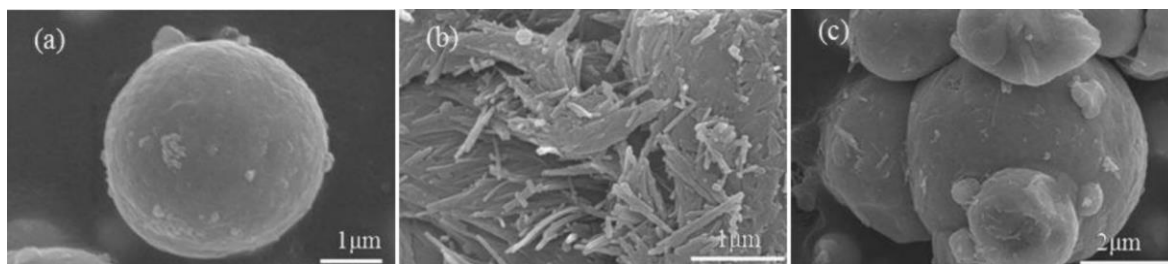
Aditiva jsou běžnou součástí MR kapalin. Účelem je nejen zvýšit sedimentační stabilitu, ale obecně stabilizovat a zvýšit spolehlivost MR kapalin (např. kvůli oxidaci a opotřebením částic). Aditiva jsou běžně určena k reakci s nosnou kapalinou pro vytvoření konkrétní odezvy – vlastnost tixotropie, vyšší disperze nebo zamezení shlukování částic. V některých případech jsou cíleně určena k úpravě samotných částic [2].

**Chae** [26] ve své studii zkoumá použití aditiv na bázi jílových minerálů. Tento jíl obsahuje attapulgit (fylosilikát hořečnato-hlinitý), čímž se řadí do Fullerovy zeminy pro její schopnost absorbovat látky a částice (používá se např. v oleji) [27]. Částice aditiva mají trubicový tvar o průměru méně než 100 nm. Studie prezentuje úvahu o vyplnění prostoru mezi částicemi jílem. Výsledkem je zamezení shlukování částic, zpomalení jejich sedimentace a vytvoření pevnějších vazeb mezi částicemi v aktivním magnetickém poli.

MR kapalinu se skládá z částic karbonylu železa o velikosti 4,65  $\mu\text{m}$  kulovitěho tvaru (od firmy BASF s označením CM) a minerálního oleje (od firmy Sigma-Aldrich). Je nutné zmínit, že velikost částic neodpovídá rozsahu velikosti udávané výrobcem pro částice s označením CM. Výrobce udává 7–9,5  $\mu\text{m}$ .

Jsou vytvořeny dva vzorky MR kapalin s koncentrací částic 20 obj.% (70 hm.%). Jeden z nich obsahuje aditivum o koncentraci 0,1 hm%.

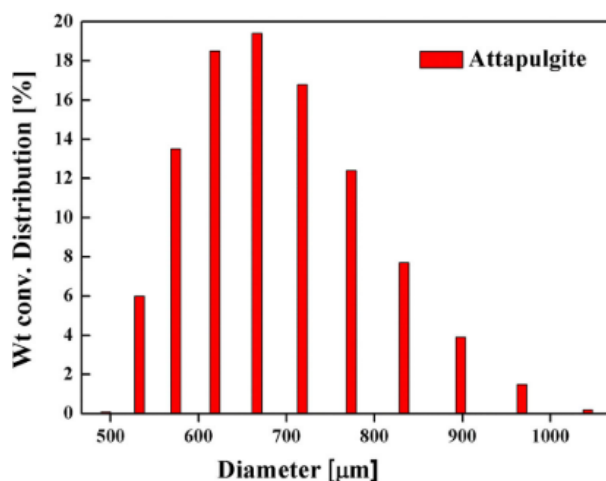
Na Obr. 2-12 jsou SEM snímky, na kterých jsou vidět samotné částice, samotné aditivum a spojení částic s aditivem. Aditivum vyplňuje meziprostor mezi částicemi a je možné předpokládat omezený styk jednotlivých částic.



Obr. 2-12 SEM snímky (a) CI částic, (b) jílového aditiva c) spojení částic a aditiva.

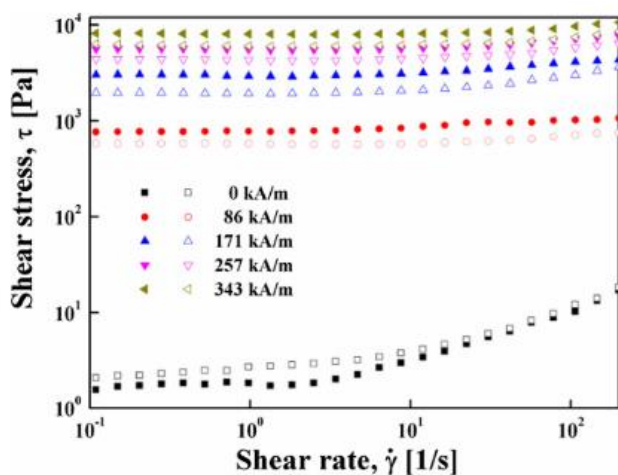
Analyzátozem velikosti částic (Zetasizer, ELS-800) je změřena četnost velikostí částic aditiva (Obr. 2-13).





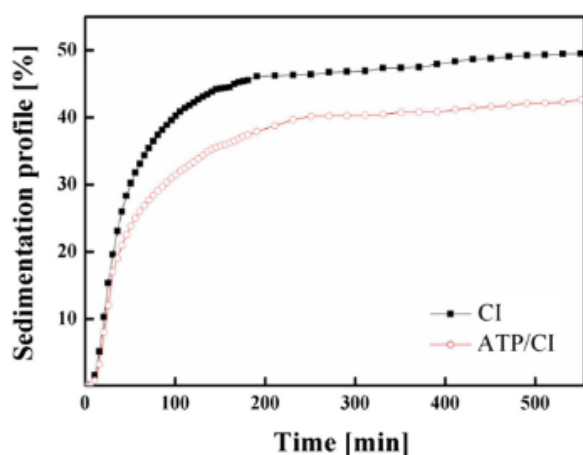
Obr. 2-13 Četnost velikostí částic použitého aditiva.

Měření smykového napětí je provedeno na rotačním reometru Physica MCR 300 Anton Paar. Měřicí systém sestává z paralelních desek o rozměrech 20 mm, vzdálené 1 mm od sebe a s možností měřit v přítomnosti magnetického pole. Siločáry jsou orientovány kolmo k měřicím deskám. Měření je třikrát opakováno, a to v rozsahu smykového spádu od 0,001 do 200 s<sup>-1</sup>. Výsledky měření smykového napětí jsou na Obr. 2-14.



Obr. 2-14 Mezí toku pro vzorky MR kapalin s aditivem (otevřená značka) a bez aditiva (zavřená značka) za působení různé intenzity magnetického pole.

Oba vzorky MR kapalin vykazují newtonské chování v neaktivním magnetickém poli, dáno vysokým obsahem částic a jejich zbytkovou magnetizací. Stejně body v grafu ukazují vyšší hodnoty smykového napětí pro vzorek obsahující aditivum. Vyšší hodnoty jsou způsobeny aditivem vyplňující prostor, které pomáhá separaci částic. V aktivním magnetickém poli se projevuje chování Binghamské kapaliny s mezí toku. Všechny tokové křivky jsou nelineární v celém rozsahu smykového spádu, což je zapříčiněno interakcí mezi částicemi.



Obr. 2-15 Sedimentační testy pro vzorky MR kapalin bez aditiva (CI) a s přidáním aditivem (ATP/CI).

Přístrojem Turbiscan (MA2000) jsou provedeny sedimentační testy na základě propustnosti světla. Výsledky na Obr. 2-15 ukazují zlepšení sedimentační stability přidáním aditiva.

Další aditiva na bázi jílových minerálů zkoumá **Aruna** [18]. Studie prezentuje reologické vlastnosti a sedimentační stabilitu MR kapalin obsahující zkoumaná aditiv. Reologická měření probíhají v aktivním a neaktivním magnetickém poli.

Každý vzorek MR kapaliny se skládá z oleje PAO (polyalfaolefin), z částic karbonylu železa o velikosti 6,5–9  $\mu\text{m}$  a jednoho aditiva, modifikátoru tření Molyvan 855, který je na bázi molybdenu a běžně se používá pro maziva. Olej PAO má kinematickou viskozitou 14,2 mPa·s při 40 °C. Částice jsou pořízeny od firmy BASF a nesou označení CM. Složení těchto tří složek je společné pro všechny vzorky a dále se liší jen zkoumanými aditivy.

Homogenizátorem jsou vytvořena MR kapaliny s koncentrací částic 81 hm.%. Jsou testovány aditiva Claytone APA, Baragell 10 a Garamite 1958. Označení jednotlivých vzorků MR kapalin jsou v Tab. 2-3.

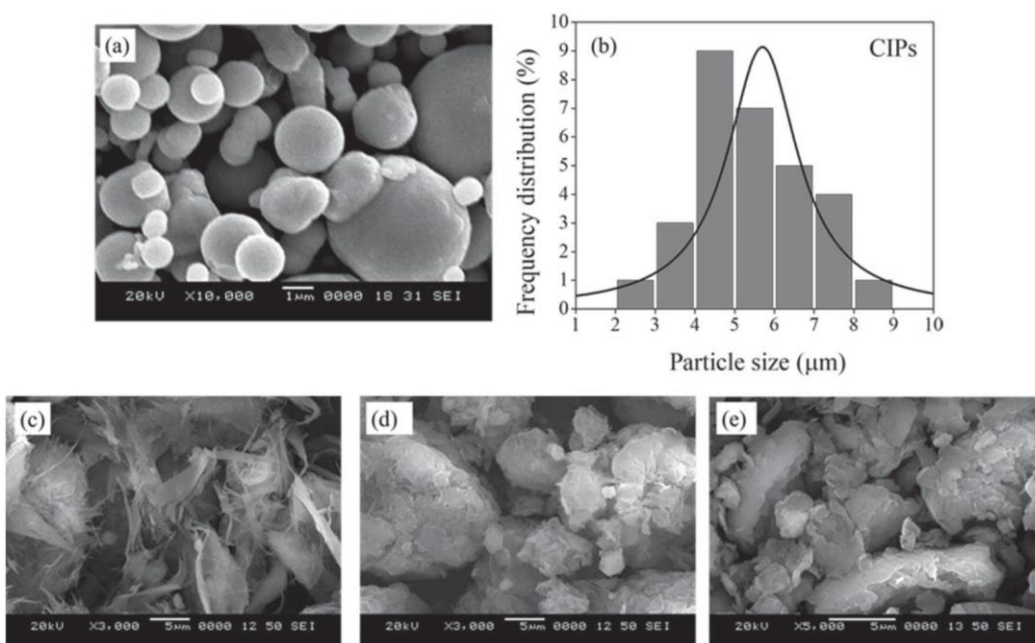
Tab. 2-3 Označení a názvy aditiv vzorků MR kapalin.

Vzorek MR kapaliny	Aditivum (hm.%)	Modifikátor tření (hm.%)
MRFp-1	-	-
MRFp-2	Claytone APA (1)	Molyvan 855 (1)
MRFp-3	Baragell 10 (1)	Molyvan 855 (1)
MRFp-4	Garamite 1958 (1)	Molyvan 855 (1)

Výsledky jsou porovnány s komerční MR kapalinou od firmy LORD s označením „LORD 132DG“. MR kapalina má stejnou koncentraci částic.

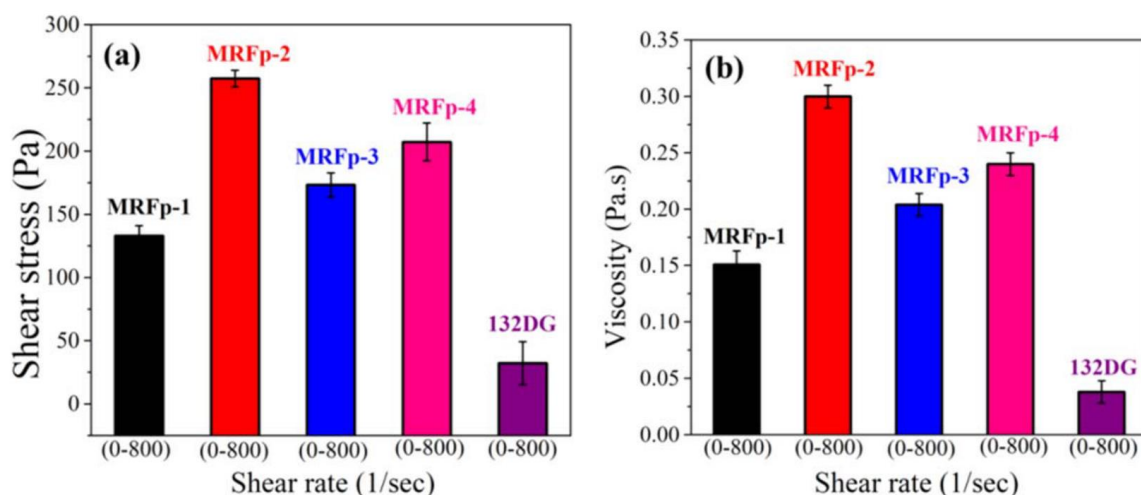
Povrch částic a aditiv je vizuálně ověřen na zařízení SEM a četnost (distribuce) velikostí částic je zjištěna pomocí programu ImageJ (Obr. 2-16). Částice karbonylu železa mají pravidelný sférický tvar. Velikost je v rozmezí od 2  $\mu\text{m}$  do 9  $\mu\text{m}$ . Aditiva mají nepravidelný a různorodý tvar. Pouze Garamite 1958 má stuhový tvar částic.

Reologické testy jsou provedeny na reometru MCR 501 s paralelními disky o průměru 20 mm a mezeře 0,6 mm. Měření jsou provedena v aktivním magnetickém poli pro 3 ml vzorek MR kapaliny při smykového spádu do  $800\text{ s}^{-1}$  a teplotě  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Siločáry magnetického pole jsou rovnoběžné s osou disků.



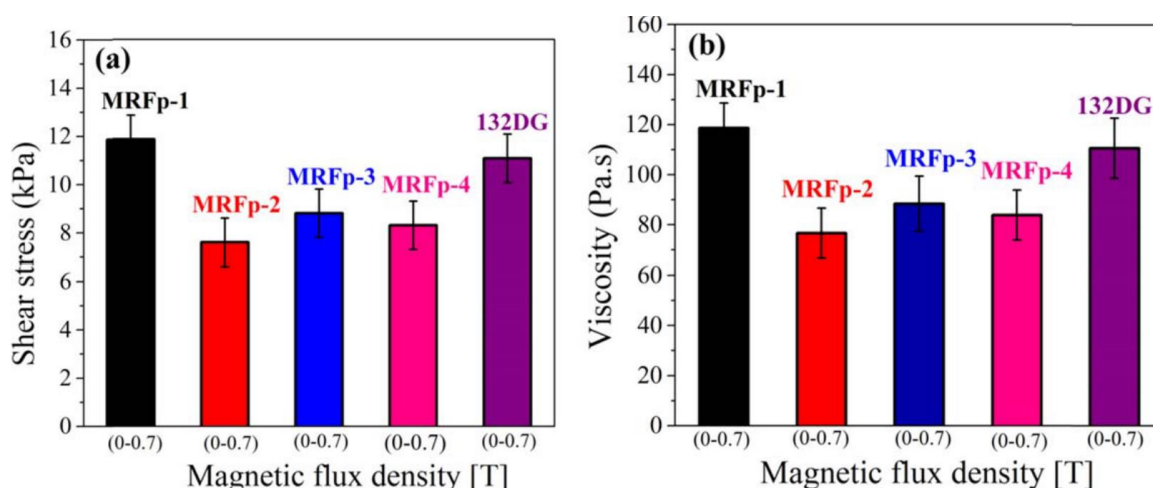
Obr. 2-16 SEM snímky (a) částic karbonylu železa a (b) četnost jejich velikostí, (c) aditiva Garamite 1958, (d) Claytone APA a (e) Baragell 10.

Na Obr. 2-17 je porovnání vzorků MR kapalin, včetně „LORD 132DG“, vzhledem k naměřenému smykovému napětí a dynamické viskozity. Měření je provedeno v neaktivním magnetickém poli. Hodnoty smykového napětí jsou naměřeny při smykovém spádu  $800\text{ s}^{-1}$ . Přidaná aditiva zvyšují smykové napětí a dynamickou viskozitu MR kapalin. Vzorky obsahující aditiva dosahují vyšších hodnot v porovnání s výchozím vzorkem „MRFp-1“ (bez aditiv). „LORD 132DG“ dosahuje nejnižších hodnot. Aditiva zvyšují smykové napětí z hodnoty 127 Pa („MRFp-1“) na 252 Pa („MRFp-2“), 172 Pa („MRFp-3“) a 210 Pa („MRFp-4“). „LORD 132DG“ dosahuje 25 Pa. Dynamická viskozita se zvyšuje z hodnoty  $0,15\text{ Pa}\cdot\text{s}$  („MRFp-1“) na  $0,31\text{ Pa}\cdot\text{s}$  („MRFp-2“),  $0,2\text{ Pa}\cdot\text{s}$  („MRFp-3“) a  $0,225\text{ Pa}\cdot\text{s}$  („MRFp-4“). MR kapalina „LORD 132DG“ dosahuje  $0,025\text{ Pa}\cdot\text{s}$ .



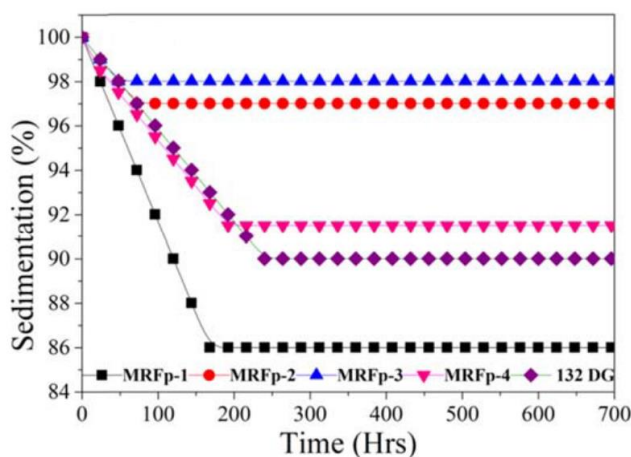
Obr. 2-17 Hodnoty (a) maximálního smykového napětí a (b) dynamické viskozity v závislosti na smykovém spádu v neaktivním magnetickém poli.

Pokud se vzorky MR kapalin vystaví magnetickému poli, vzorek „MRFp-1“ (bez aditiv) dosahuje vyšších hodnot než vzorky s přidanými aditivami (Obr. 2-18). Přidaná aditiva snižují hodnoty smykového napětí a dynamické viskozity v přítomnosti magnetického pole. Výsledky jsou ovlivněny nižší dynamickou viskozitou v neaktivním magnetickém poli a vysokou saturací železných částic. Měření v aktivním magnetickém poli je provedeno při smykovém spádu  $100 \text{ s}^{-1}$  a magnetické indukci do 0,7 T. Aditiva v tomto případě snížila smykové napětí z 12 kPa („MRFp-1“) na 7,8 kPa („MRFp-2“), 8,4 kPa („MRFp-3“) a 8,2 kPa („MRFp-4“). Viskozita se snížila ze 120 Pa.s („MRFp-1“) na 79 Pa.s („MRFp-2“), 90 Pa.s („MRFp-3“) a 81 Pa.s („MRFp-4“). Smykové napětí MR kapaliny „LORD 132DG“ je 11,7 kPa a viskozita 111 Pa.s.



Obr. 2-18 Hodnoty maximálního napětí (a) smykového napětí a (b) viskozity v závislosti na magnetické indukci.

Sedimentační testy prokázaly výrazné zvýšení sedimentační stability (Obr. 2-19). Sedimentační křivky ukazují snížení rychlosti sedimentace. Především je zřejmá změna vytvořeného sedimentu. Disperze částic v sedimentu je pro vzorek „MRFp-1“ nejtěsnější a také dosahuje nejlepší odezvy v magnetickém poli. Vzorky „MRFp-2“ a „MRFp-3“ nedosahují takového magnetoreologického projevu, ale jejich sedimentační stabilita je výrazně vyšší.



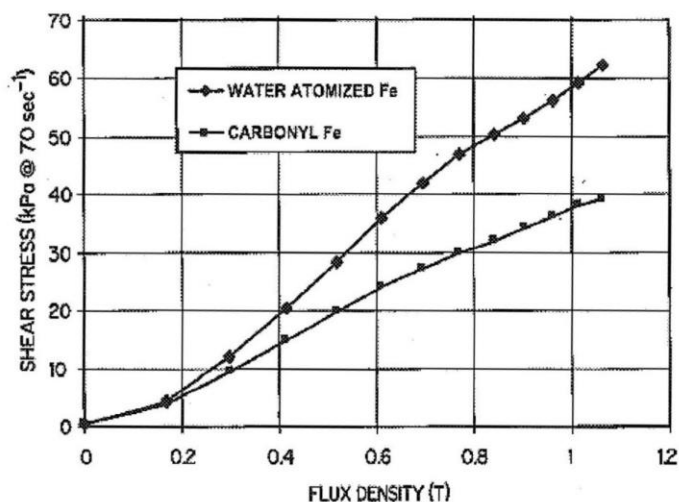
Obr. 2-19 Sedimentační křivky všech vzorků MR kapalin.

Autor uvažuje o spojení částic aditiva s povrchem železných částic a následném zvýšení rozptylu železných částic.

Dále jsou popsány tři patenty, které prezentují MR kapaliny o vysoké sedimentační stabilitě dosažené pomocí aditiv. Jsou uzpůsobeny pro využití v praxi. Interpretace takových MR kapalin je ztížena kvůli komplexnímu složení podmíněné nízké viskozitě, stabilitě, ceně a vysokému magnetoreologickému projevu.

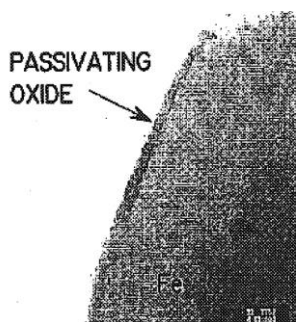
Patent z roku 2004 (**Foister**) [28] popisuje stabilní MR kapalinu složenou z několika jílových aditiv a částic vyrobených atomizací s použitím vody. Zaměřuje se na takové složení vzhledem k jejich ceně, viskozitě, MR efektu a sedimentaci částic.

Atomizace vodou je běžný způsob výroby částic, ale nedosahuje stálé velikosti. Rozsah je zde udáváný mezi 1–50  $\mu\text{m}$  a střední velikost mezi 8–25  $\mu\text{m}$ . Výhodou použité výroby je vytvoření větších zrn o velikosti 4–10  $\mu\text{m}$  (částice karbonylu železa mají 0,2–2  $\mu\text{m}$ ). Lze předpokládat lepší magnetické vlastnosti, což dokazuje měření smykového napětí pro tyto částice a částice karbonylu železa (Obr. 2-20). Dodávám, že se patent nezmiňuje o četnosti (rozsahu) velikosti částic karbonylu železa.



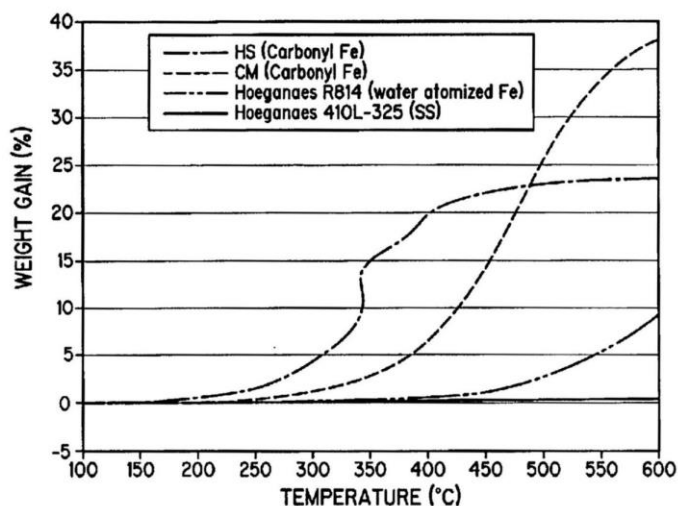
Obr. 2-20 Smykové napětí pro částice karbonylu železa (carbonyl Fe) a částice vyrobené atomizací vodou (water atomized Fe) v závislosti na magnetické indukci.

Kromě větší velikosti zrn mají tyto částice další výhodu. Způsobem takové výroby vzniká na povrchu částic ochranná pasivační vrstva (Obr. 2-21). Zabraňuje oxidaci železných částic, a jsou tak méně náchylné k této degradaci (Obr. 2-22).



Obr. 2-21 Pasivací vytvořená ochranná vrstva na povrchu částic.

MR kapalina také dosahuje nižší viskozity vlivem částic vyrobených atomizací vodou. Příčinou může být povrchová interakce mezi částicemi nebo větším rozptylem velikosti částic.



Obr. 2-22 Přídavek hmotnosti vlivem oxidace pro různé částice za zvyšující se teploty.

MR kapalina se skládá z částic o koncentraci 22 obj.%, směsi dvou olejů, jílových aditiv a aditiv proti opotřebení a oxidaci. Nosná kapalina je tvořena olejem PAO (polyalphaolefin), který je pro zvýšení mazacích vlastností smíchán s DOS (dioktyl sebakát). Olej PAO se řadí do nepolárních syntetických uhlovodíků a olej DOS spadá do polárních syntetických diesterů. Poměr směsi PAO:DOS je 80:20.

Případná změna těkavosti MR kapaliny může být docílena použitím oleje PAO s vyšší molekulovou hmotností. Běžně se tak zvýší viskozita, ale při zachování stejného poměru je chemické složení směsi stále stejné (potřebná pro účinek aditiv). Vlastnosti jako viskozita, těkavost a další, mohou být změněny také jiným poměrem směsi.

Stejně podstatné, jako již zmíněná polarita, je rozdílné chemické složení a vlastnosti těchto dvou složek směsi. Oleje si ve směsi zachovávají své charakteristiky a přidaná aditiva reagují převážně s jedním nebo druhým olejem. Za tímto účelem se použila dvě aditiva – Claytone EM a Claytone LS.

Jílové aditivum Claytone EM je nepolární aditivum pro reakci s nepolárním olejem PAO a Claytone LS je polární aditivum pro reakci s polárním olejem DOS. Aditiva jsou vybrána podle podobnosti povrchových vlastností olejů a aditiv. Složení olejů a aditiv nedosahuje relativně velkého zvýšení viskozity. Nosná kapalina se po přidání aditiv stává více koncentrovaná (dochází ke zhuštění). S ohledem na viskozitu, sedimentační stabilitu a MR efekt se udává vhodná koncentrace aditiv. Obě složky aditiv mají doporučené rozmezí 0,25–10 hm.% nosné kapaliny a pro jednotlivé aditivum 0,5–15 hm.% podle složky nosné kapaliny (oleje), se kterým aditivum přednostně reaguje. Další aditiva (např. proti opotřebení) a jejich doporučený rozsah koncentrace jiných aditiv (např. proti opotřebení) je určen na 0,5–3 obj.%. Příklady takových aditiv jsou Molyvan 855 (organo-molybdenový komplex), Molyvan 822 (organo-molybdenový thiokarbamat), Lubrizol 677A (dithiofosfát zinečnatý) a Vanlube 7723 (organothiokarbamat).

Přesné složení prezentované MR kapaliny je v Tab. 2-4.

Tab. 2-4 Složení prezentované MR kapaliny pro patent.

Název složky	Hm. %	Popis
Hoeganaes Water-atomized Iron Powder R842	71,57	Částice
Exxon-Mobil PAO SHF 41	20,75	Nosná kapalina
Union Camp UNIFLEX DOS	5,82	Nosná kapalina
CLAYTONE EM	0,93	Kompatibilní s PAO
CLAYTONE LS	0,13	Kompatibilní s DOS
R. T. Vanderbilt MOLYVAN B 822	0,40	Proti otěru
R. T. Vanderbilt VANLUBE 7723	0,40	Proti otěru a oxidaci

Tři další MR kapaliny, vytvořené kvůli rozdílným účinkům aditiv, prokázaly následující skutečnosti. Vyšší koncentrace aditiva Claytone EM a Claytone LS zvyšuje viskozitu MR kapaliny. Stejný efekt způsobuje i záměna aditiva Molyvan 822 za Molyvan 855. MR kapalina obsahující částice vyrobené atomizací vodou vykazuje nižší viskozitu než v případě částic karbonylu železa. Zároveň se snižuje zahuštění MR kapaliny. Snížení viskozity je způsobeno pasivační vrstvou, na které se vyskytuje alespoň jeden další oxid kovu – železa, manganu, nebo křemíku. Dokazují to jiné vzorky stejného složení a částic, vyrobené stejnou metodou (atomizace vodou), pouze s rozdílným chemickým složením pasivační vrstvy. Během testu trvanlivosti se také neprojevovalo zhuštění MR kapaliny pro částice s oxidem manganu nebo křemíku v pasivační vrstvě, ve srovnání s jinými testovanými vzorky.

Rychlost sedimentace je změřena vizuálně podle hladiny sedimentujících částic. Teplota je v průběhu testu cyklicky řízena od -30 °C do 100 °C. Výsledek je uveden jako procento výšky nosné kapaliny bez částic vzhledem k celkové výšce vzorku. Krátkodobý test, trvající 12 hodin, určuje sedimentaci částic na 0,8 %. Částice sedimentují 0,8 % celkové výšky vzorku během krátkodobého testu trvajícího 12 hodin. Dlouhodobý test, trvající 12 dní, určuje sedimentaci částic na 5 %. Viskozita testované MR kapaliny však není uvedena. Pouze rozsah viskozity 45–85 mPa·s závislé na použitých aditivech a jejich koncentraci.

Starší patent [29] z roku 2003 od stejných autorů (**Foister**), popisuje podobnou MR kapalinu. Nosná kapalina je zcela totožná s nosnou kapalinou uvedenou v předchozím patentu. Použily se částice karbonylu železa o koncentraci 22 obj.%. Patent se zaměřuje na sedimentaci částic, viskozitu MR kapaliny, MR efekt a aditiva Claytone EM a Claytone LS.



Tab. 2-5 uvádí hodnoty viskozity a meze toku MR kapalin pro různé poměry obou složek nosné kapaliny pro jednotlivá aditiva. Ovlivnění těchto zásadních vlastností se výrazně mění s ohledem na poměr složek nosné kapaliny. Claytone EM, který je vhodný k reakci s olejem PAO, zvýší s větším podílem oleje PAO mez toku za malého zvýšení viskozity. Claytone LS ve směsi tvořené převážně olejem PAO navýší viskozitu a relativně nepatrně zvýší mez toku.

Tab. 2-5 Porovnání účinku aditiva Claytone EM, nebo Claytone LS s nosnou kapalinu o jiných poměrech.

Aditivum (hm.%)	PAO:DOS (80:20)		PAO:DOS (60:40)	
	Viskozita (mPa·s)	Mez toku (Pa)	Viskozita (mPa·s)	Mez toku (Pa)
Claytone EM (4)	56	170	50	75
Claytone LS (2)	111	20	-	-

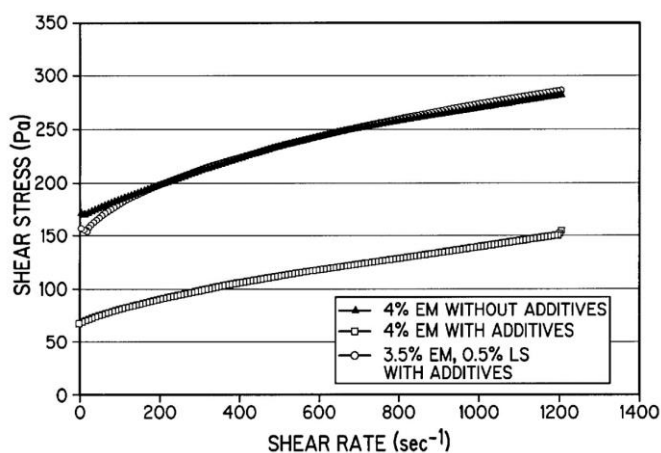
Další vliv aditiv se zkoumal podrobněji kombinací jednotlivých aditiv s jednotlivými oleji PAO a DOS. Claytone EM (vhodný pro olej PAO) způsobí zhuštění v oleji PAO a v oleji DOS se smísí pouze částečně. Opačně to platí pro Claytone LS (vhodný pro olej DOS).

Pokud se do MR kapaliny přidají další aditiva proti opotřebení, projevuje se redukce meze toku. Opětovné navýšení meze toku není možné zvýšením koncentrace aditiva Claytone EM kvůli přílišnému navýšení viskozity.

Tento patent přichází se změnou poměru těchto dvou aditiv v MR kapalině za účelem zvýšení meze toku a malé změny viskozity (Tab. 2-6).

Tab. 2-6 Hodnoty meze toku a viskozity pro různý poměr aditiva Claytone EM s Claytone LS.

Poměr Claytone EM/LS (hm.%/hm.%)	Mez toku (Pa)	Viskozita (mPa·s)
3/0,25	50	59
3/0,5	100	71
3,5/0,25	100	59
3,5/0,5	150	67



Obr. 2-23 Napětí v závislosti na smykovém spádu pro různé vzorky MR kapalin s aditivy Claytone EM, Claytone LS a jinými (1 hm.% Vanlube 7723, 1 hm.% Molyvan 822).

Tímto způsobem se navyšuje mez toku MR kapaliny, která obsahuje 1 hm.% Vanlube 7723 a 1 hm.% Molyvan 822. Tokové křivky MR kapalin z výše uvedené tabulky jsou zobrazeny na Obr. 2-23.

Další patent z roku 2001 (**Munoz**) [30] prezentuje stabilní MR kapalinu o nízké viskozitě a vysoké sedimentační stabilitě. Oproti předchozím patentům se zde použily samostatné vzorky MR kapaliny pro každé jílové aditivum.

Jako nosná kapalina se zvolil olej PAO (polyalphaolefin) s označením Durasyn 162 nebo Durasyn 164. Použily se částice karbonylu železa s označením R2430 od firmy ISP o průměru 3-4  $\mu\text{m}$  [31] a koncentraci 32 obj.%. Vzorky MR kapalin jsou vytvořeny s objemem 400 ml. Včetně těchto složek měly všechny MR kapaliny společné aditivum Molyvan 855 (organomolybdenová sloučenina) o koncentraci 0,8 hm.

Použitá jílová aditiva mají název Genie Gel Grease (jílový minerál montmorillonit), Genie Gel 22 (hydrofilní montmorillonit), Genie Gel GLS (montmorillonit), Claytone APA (montmorillonit), Claytone EM (montmorillonit), Attagel 50 (attapulgit) a Baragel 10 (bentonit). Některá zmíněná aditiva jsou tzv. „samoaktivní“ a některá potřebují polární aktivátor, jako je aceton nebo propylenkarbonát.

Patent se zaměřuje pouze na tvrdost sedimentu, nikoliv na rychlost sedimentace, a je jediným parametrem určující sedimentační stabilitu. Tvrdost sedimentu se značí v newtonech a udává odpor částic proti jejich opětovné disperzi po ustálení sedimentace. Částice sedimentují 14 dní před provedením měření tvrdosti sedimentu. MR kapaliny s dosaženou tvrdostí sedimentu pod hodnotu 3 N jsou prezentovány se zvýšenou sedimentační stabilitou (Tab. 2-7).

Tab. 2-7 Sedimentační tvrdost pro různá jílová aditiva a aktivátory.

<b>Tvrdost sedimentu (N)</b>	<b>Hm.% aditiva</b>	<b>Aditivum</b>	<b>Hm.% aktivátoru</b>	<b>Aktivátor</b>
0,5	0,91	Baragel 10	-	-
0,7	0,93	Genie Gel Grease	0,56	Aceton
0,9	0,89	Claytone APA	-	-
1	0,89	Claytone APA	0,27	Aceton
1,5	0,89	Claytone EM	-	-
2,6	0,95	Genie Gel GLS	-	-
3,3	0,80	Baragel 3000	-	-
6,2	1,24	Attagel 50	-	-
>10	1,31	Genie Gel 22	-	-

Další vytvořené vzorky MR kapalin obsahují aditiva proti opotřebení. Jsou tvořeny stejnými částicemi a nosnou kapalinou, aditivem Molyvan 855 o koncentraci 0,41 hm.%, Vanlube 9123 (proti otěru) o koncentraci 0,82 hm.% a Rheolube 737 (mazivo s jílovými složkami). Tvrdost sedimentu v závislosti na koncentraci aditiva Rheolube 737 je uvedena v Tab. 2-8.

Tab. 2-8 Sedimentační tvrdost pro různé koncentrace aditiva Rheolube 737.

<b>Tvrdost sedimentu (N)</b>	<b>Hm.% aditiva</b>	<b>Aditivum</b>
0,9	6,37	Rheolube 737
1,2	8,05	Rheolube 737
2,5	4,49	Rheolube 737
3,2	2,98	Rheolube 737
3,2	0,00	Rheolube 737

Ve vzorcích MR kapalin se vlivem přítomnosti aditiv projevuje tixotropie za relativně nízké viskozity. Dále se v patentu pouze zmiňují o preferování nepolárních nosných kapalin pro reakci s jílovými aditivy.

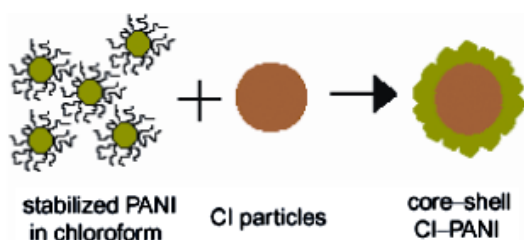
## 2.3 Účinek polymerizace částic na vlastnosti MR kapalin

Studie, ve kterých je použita polymerizace částic (povrchová úprava částic), zaznamenávají pozitivní výsledky pro zpomalení sedimentace MR kapalin. Jedná se o povrchovou úpravu částic na molekulární úrovni [12]. Převážně se liší použitou metodou polymerizace a nanášenou látkou.

**Sedlačík** zkoumá ve studii [12] vliv polymeru PANI (polyanilin) na sedimentační stabilitu MR kapalin. Studie používá železné kulovité částice s křemičitým povrchem o velikosti 3,5  $\mu\text{m}$ . Nosnou kapalinu tvoří silikonový olej o viskozitě 194 mPa (Lukosiol M15, Chemical Works Kolin). Polymer je umístěn do emulze vody a chloroformu. Pomocí dalších činitelů dochází k reakci, která separuje koloidní fáze polymeru a vytváří struktury. V takovém stavu je možné nanést materiál na povrch částic. Proces je ukázán na schématickém obrázku (Obr. 2-24). Některé vzorky MR kapalin navíc obsahují nanočástice oxidu křemičitého (průměrná velikost 10 nm) o koncentraci 0,5 hm%, podporující vlastnost tixotropie. Složení jednotlivých vzorků je ukázáno v Tab. 2-9.

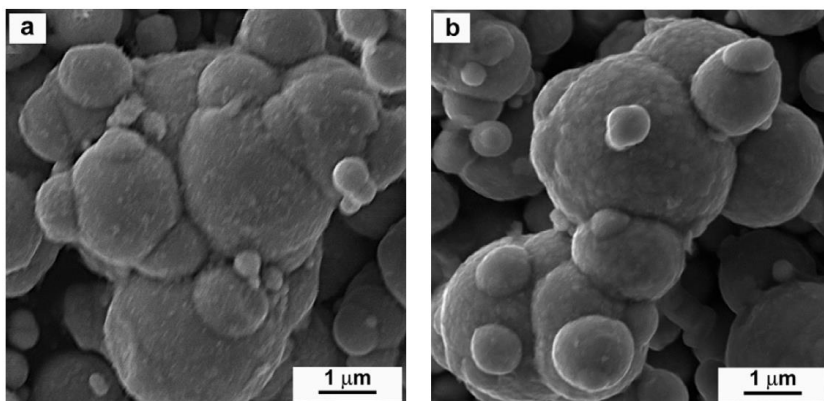
Tab. 2-9 Měřené vzorky MR kapalin.

Vzorek MR kapaliny	Úprava částic	Aditivum (hm.%)
1	Neupravené	-
2	Neupravené	Oxid křemičitý (0,5)
3	Polymerizované (PANI)	-
4	Polymerizované (PANI)	Oxid křemičitý (0,5)



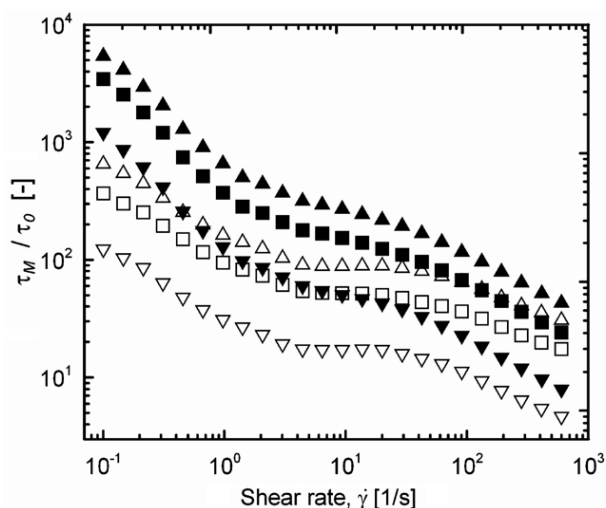
Obr. 2-24 Schématický postup přípravy polymerizace materiálem PANI.

Kontrola povrchu přístrojem SEM uvádí průměrné navýšení velikosti částice nepřesahující 0,5  $\mu\text{m}$ . Snímky ukazují stálý tvar, a tedy i pravidelně nanesenou vrstvu (Obr. 2-25).



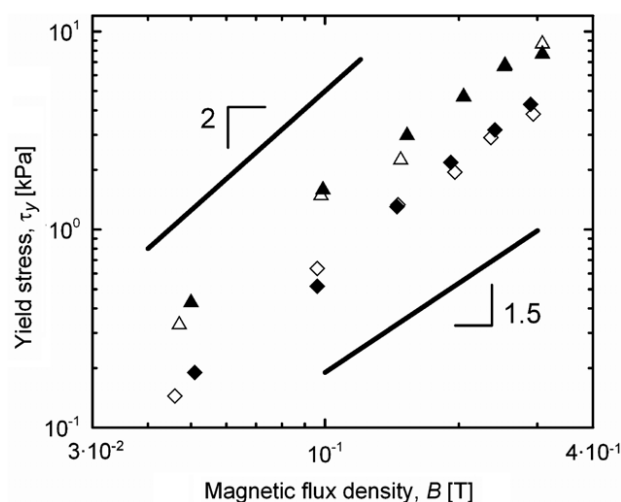
Obr. 2-25 SEM snímek neupravených částic (a) a upravených částic polymerizací (b).

Měření smykového napětí, v aktivním magnetickém poli, ukazuje navýšení MR efektu pro upravené částice (Obr. 2-26). Důvodem je nižší viskozita a nižší smykové napětí v neaktivním magnetickém poli. Pro měření mají vzorky MR kapalin koncentraci částic 80 hm.%.



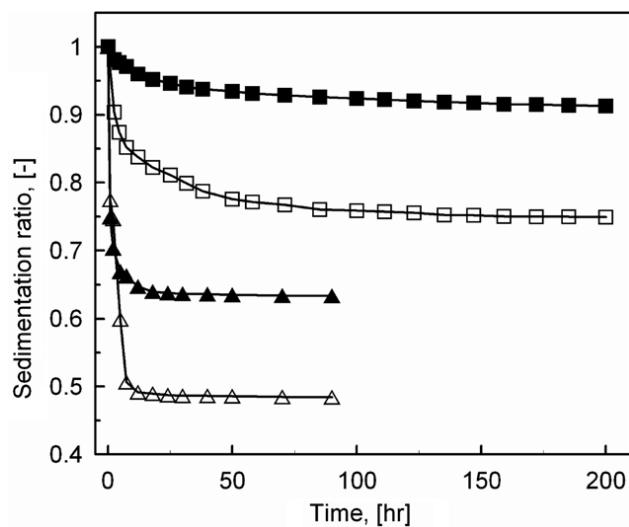
Obr. 2-26 Poměr smykových napětí (za aktivního ( $\tau_M$ ) a neaktivního ( $\tau_0$ ) magnetického pole) v závislosti na smykovém spádu. Částice s upravenými (vyplněné) a neupravenými (otevřené) částicemi za působícího magnetického pole 99 mT (trojúhelník směřující dolů), 205 mT (čtverec), 308 mT (trojúhelník směřující nahoru).

Další měření v aktivním magnetickém poli ukazuje porovnání upravených a neupravených částic s ohledem na jejich koncentraci v suspenzi (60 hm% a 80 hm%). Na Obr. 2-27 je zobrazeno zvýšení smykových napětí se zvyšující se magnetickou indukcí.



Obr. 2-27 Mez toku MR kapaliny v závislosti na magnetické indukci s koncentrací částic 60 hm.% (kosočtverec) a 80 hm.% (trojúhelník) pro upravené (vyplněné) neupravené (otevřené) částice.

Sedimentační testy jsou provedeny pro vzorky MR kapalin o koncentraci částic 60 hm%. Konec měření nastává po dosažení asymptotické hodnoty. Vzorky MR kapalin mají stejné složení jako v Tab. 2-9. Výsledky sedimentačních testů jsou na Obr. 2-28, vyhodnocené poměrem výšky vzorku zahrnující částice a nosnou kapalinou vůči celkové výšce vzorku.



Obr. 2-28 Sedimentační testy vzorků MR kapalin obsahující upravené částice (vyplněné) a neupravené částice (otevřené) s použitím (čtverec) a bez použití (trojúhelník) nanočástic.

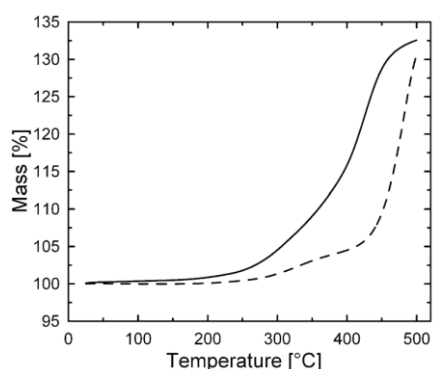
Sedimentační testy prokazují zvýšení sedimentační stability použitou úpravou MR kapalin. Počáteční rychlost sedimentace je shodná pro všechny vzorky MR kapalin, mění se pouze disperze usazených částic – objem sedimentu.

V obdobné studii **Sedlačík** [32] zkoumá magnetoreologické vlastnosti částic karbonylu železa od firmy BASF, o velikosti 2  $\mu\text{m}$ . Povrch částic je polymerizován materiálem (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (3APTS) od firmy Sigma-Aldrich.

Studie udává hustotu již naneseného materiálu – 50 skupin/nm<sup>2</sup>. Hodnota udává počet navázaných polymerních řetězců na jednotku plochy nanášeného povrchu (ang. grafting density [33]). Hustota polymerní vrstvy je záměrně nízká, aby se příliš nesnížily magnetické vlastnosti částic.

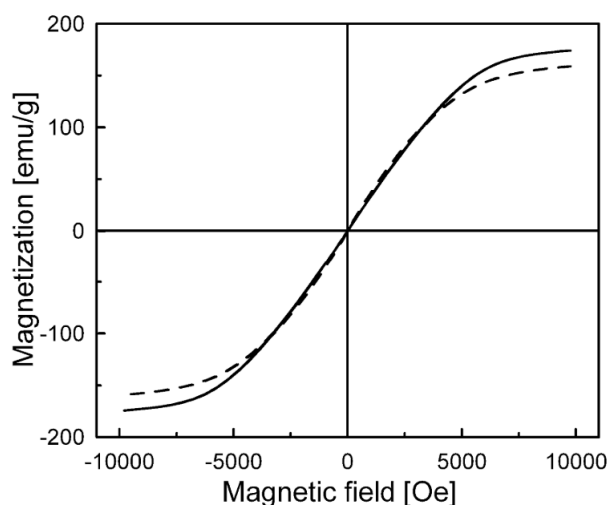
Samotný proces je popsán očištěním částic a aktivací jejich povrchu – rozmícháním částic v toluenu. Určité množství polymerního materiálu je odměřeno a mícháno společně s částicemi při teplotě 110 °C po dobu 8 hodin. Pomocí centrifugy se urychlenou sedimentací částice oddělí od kapaliny. Dochází k očištění částic a sušení při 60 °C a 200 mbar.

Polymerní materiál je před zpracováním v tekutém stavu a studie neudává teplotu tání naneseného polymerního materiálu. Měření odolnosti těchto částic vůči termální oxidaci ukazuje, že změny na polymerizované vrstvě nenastávají do teploty 200 °C. Rozpad této vrstvy nastává při teplotě 400 °C (měřeno pomocí TGA) (Obr. 2-29).



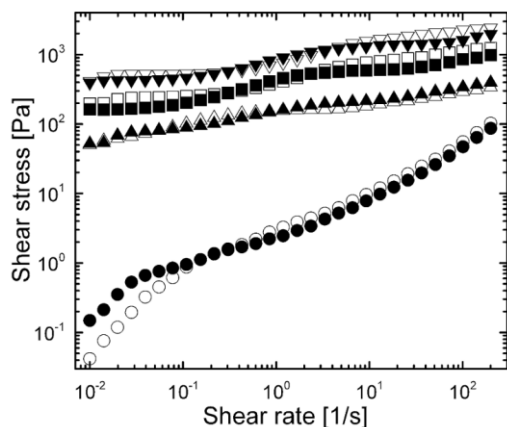
Obr. 2-29 Stabilita neupravených částic (plná čára) a polymerizovaných částic (čárkovaná čára) vůči termální oxidaci.

Magnetické vlastnosti částic a jejich ovlivnění polymerizací jsou ukázány na změřené saturaci částic pomocí vibračního magnetometru (Obr. 2-30). Magnetizace částic se polymerizací snížila ze 174 emu/g na 159 emu/g.



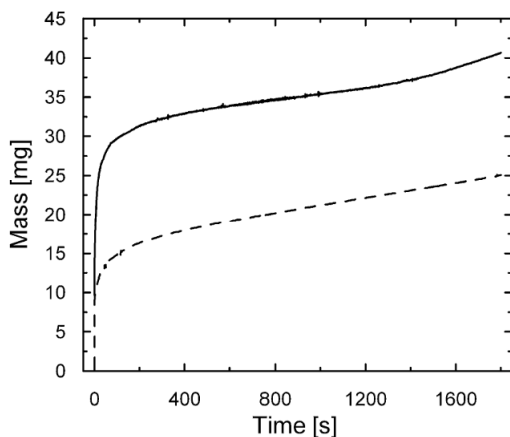
Obr. 2-30 Magnetizace neupravených částic (plná čára) a upravených částic (čárkovaná čára).

Magnetoreologický projev částic je polymerizací ovlivněn velmi málo. Měření tokových křivek v aktivním magnetickém poli potvrzují nepatrný rozdíl mezi upravenými a neupravenými částicemi (Obr. 2-31). Dosahované hodnoty upravených částic jsou téměř totožné s neupravenými. Vzorky MR kapalin obsahují 10 obj.% částic a silikonový olej o viskozitě 194 mPa (Lukosiol M15, Chemical Works Kolin). Měření je provedeno na rotačním reometru (Physica MCR 502, Anton Paar) při teplotě 25 °C.



Obr. 2-31 Závislost smykového napětí na smykovém spádu pro neupravené částice (otevřené) a upravené částice (vyplněné) v přítomnosti magnetického pole (kA/m): 0 (kruh), 22 (trojúhelník), 45 (čtverec), 87 (trojúhelník směřující dolů).

Pro sedimentační testy jsou použity MR kapaliny s koncentrací částic 1 obj.%. Měření je provedeno pomocí tenzometru K100 (KRÜSS) a vyhodnoceno přírůstkem hmotnosti způsobené sedimentujícími částicemi. Sedimentující částice jsou zachyceny na sondě měřidla, která snímá jejich hmotnost.



Obr. 2-32 Sedimentační stabilita MR kapaliny s neupravenými částicemi (plná čára) a polymerizovanými částicemi (čárkovaná čára).

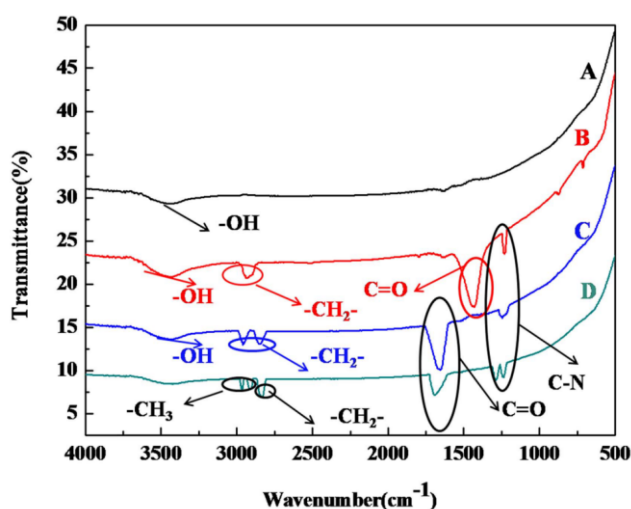
Výsledné křivky ukazují zvýšenou disperzi usazených částic. Studie zmiňuje vhodnější volnou povrchovou energii polymerizovaného materiálu pro nepolární nosnou kapalinu jako příčinu zvýšené sedimentační stability.



**Cheng** se ve studii [9] (2018) zabývá povrchovou úpravou polymerizací, sedimentací částic a MR efektem. Povrch částic karbonylu železa je upraven štěpnou reakcí. Velikost použitých částic není uvedena. Naneseným materiálem jsou tři druhy povrchových modifikátorů RED3A. Vytvořené vzorky MR kapalin mají název podle použitého modifikátoru: C7 pro oktyl acyl ethylendiamin triacetát, C11 pro auryl acyl ethylendiamin triacetát a C17 pro stearyl acyl ethylendiamin triacetát. Jedná se o organický povlak. Modifikátory mají stejnou chelatační schopnost (schopnost vazeb s kovovými ionty) a mohou tak být snadno naneseny na povrch částic. Modifikátor a částice jsou smíchány ve vodě společně se substancemi podporující reakci. Na 100 g částic jsou použity 3 g modifikátoru. Směs se během míchání přivede na teplotu 70 °C po dobu 10–12 hodin. Nastává mytí a sušení polymerizovaných částic, poté je zkontrolován povrch na zařízení SEM.

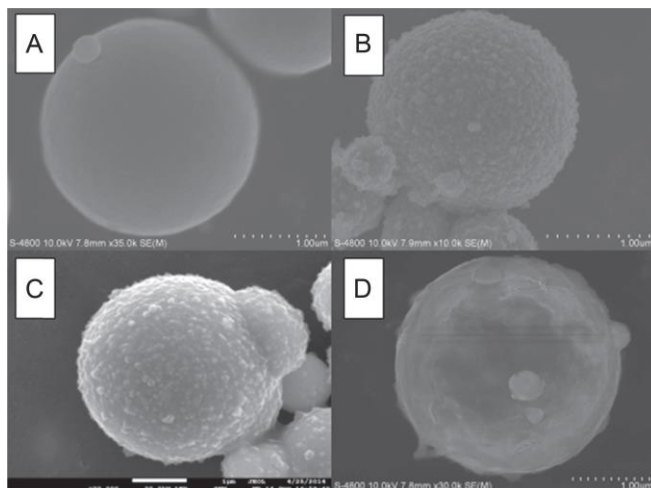
Chemickou titrací je zjištěno hmotnostní procento nanesené vrstvy - 2,49 %. Molekulární struktura povrchu je charakterizována pomocí Fourierovy transformace v infračerveném spektru (FTIR), ukázáno na Obr. 2-33. Lze vidět podobná ovlivnění upravených částic, projevené výstupky na každé křivce. Značí to přítomnost jiných prvků na částicích a odlišnou charakteristiku struktury povrchu po úpravě částic.

Krystalická struktura částic je zjištěna rentgenovou difrakcí. Zde se neprojevuje žádná změna vlivem polymerizace a samotné částice zůstávají stejné.



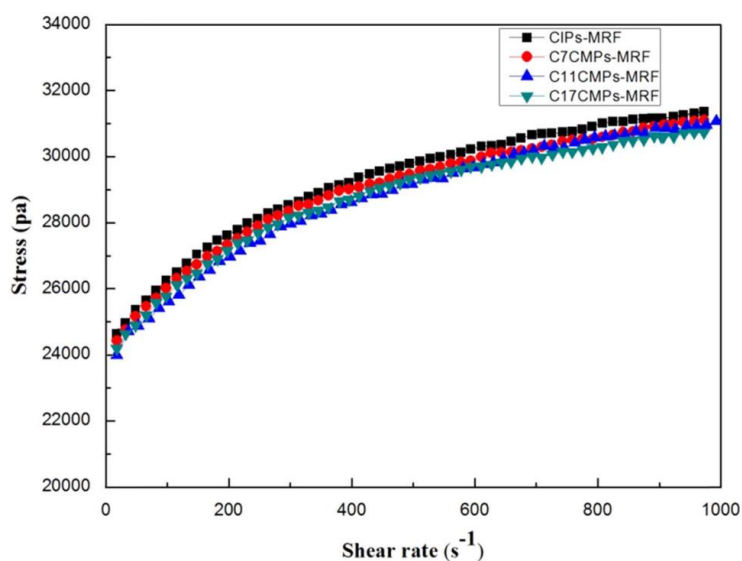
Obr. 2-33 Snímek FTIR neupravených částic (A), C7 (B), C11 (C), C17 (D).

Tvar částic byl vizuálně zkontrolován přístrojem SEM (Obr. 2-34). Studie zmiňuje podobnost tvaru upravených částic s jinými studiemi – viditelná změna povrchu a zachování sférického tvaru (rovnoměrné nanesení polymerního materiálu).



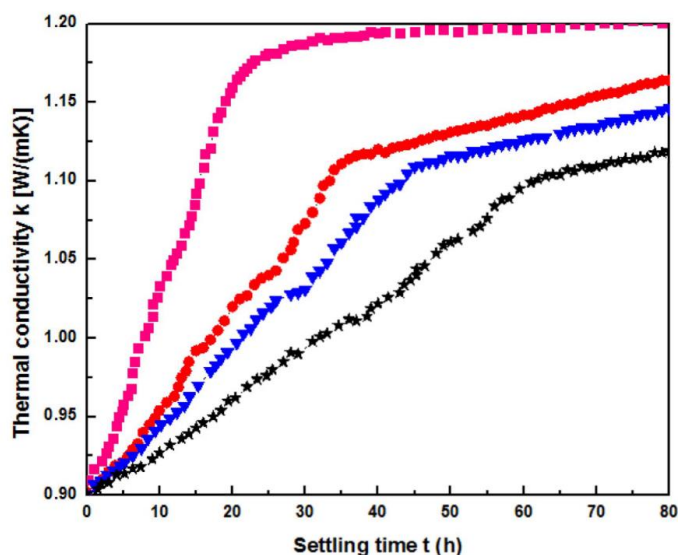
Obr. 2-34 SEM snímky. Neupravené částice (A), C7 (B), C11 (C), C17 (D).

Tokové křivky v přítomnosti magnetického pole jsou na Obr. 2-35. Měření je provedeno na vibračním magnetometru. Pokles smykového napětí je patrný v celém rozsahu smykového spádu pro každý vzorek s upravenými částicemi. Nanesení nevodivého materiálu na povrch částic má za následek snížení magnetoreologického projevu MR kapalin.



Obr. 2-35 Měření smykového napětí závislé na smykovém spádu při magnetické indukci 0,6 T. Neupravené částice (černá), C7 (červená), C11 (modrá), C17 (zelená).

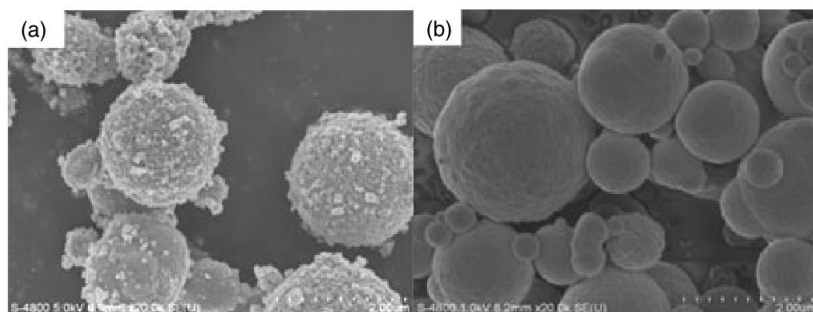
Sedimentační testy jsou měřeny pomocí termální vodivosti. Výsledky ukazují značné zpomalení sedimentace částic mezi jednotlivými modifikátory (Obr. 2-36).



Obr. 2-36 Sedimentační testy pro neupravené částice (růžová), C7 (červená), C11 (modrá), C17 (černá).

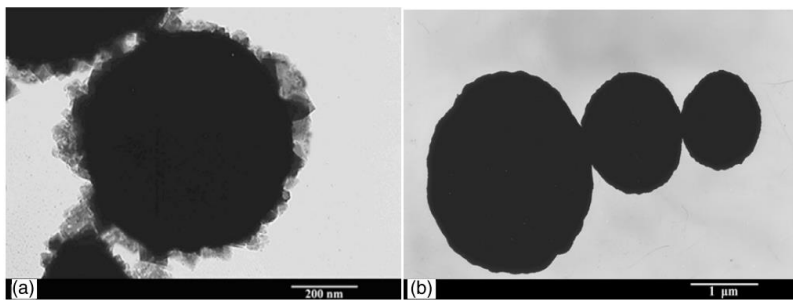
V závěru studie se uvádí možná závislost mezi smáčivostí MR kapaliny a sedimentačními vlastnostmi.

**Cheng** (2009) [10] v jiné studii zkoumá polymerizaci částic modifikátorem GED3A. Upravují se částice karbonylu železa o velikosti 1 – 6  $\mu\text{m}$ . Nanesený polymerní materiál zaujímá 3 hm.%. Jsou vytvořeny dva vzorky MR kapalin s koncentrací částic 30 obj.%. Jeden obsahuje neupravené částice (CI) a druhý upravené částice (CMP). Tvar a povrch částic byl zkontrolován na přístroji SEM (Obr. 2-37).



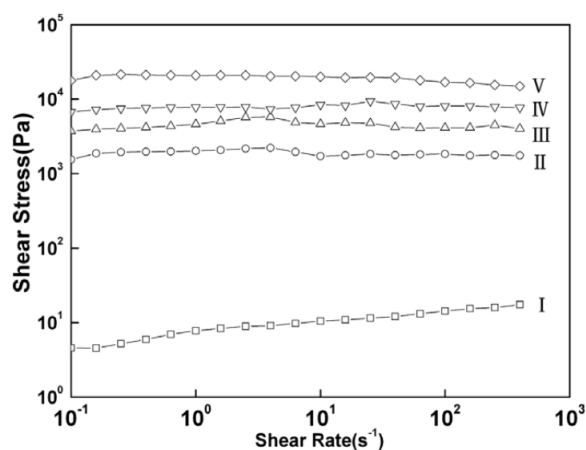
Obr. 2-37 SEM snímky (a) CMP částic, (b) CI částic.

Morfologie částic se zjišťuje transmisním elektronovým mikroskopem (TEM). Snímky ukazují vytvořenou vrstvu, jejíž tloušťka je přibližně 50 nm (Obr. 2-38).



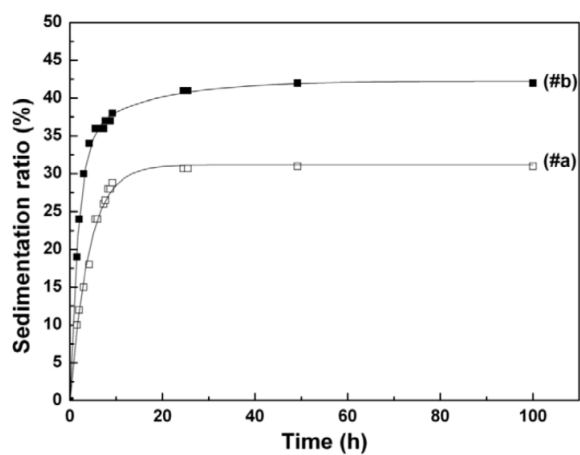
Obr. 2-38 TEM snímky (a) CMP částic, (b) CI částic.

Na Obr. 2-39 je vidět magnetoreologický projev MR kapalin. Smykové napětí v závislosti na smykovém spádu je měřeno pro různé intenzity magnetické indukce na vibračním reometru [34]. Upravené částice dosahují přibližně 20 kPa na mezi toku (při magnetické indukci 0,4 T).



Obr. 2-39 Závislost smykového napětí na smykovém spádu pro CMP částice a různé intenzity magnetické indukce: 0 T (I), 0,1 T (II), 0,2 T (III), 0,3 T (IV), 0,4 T (V).

Vyhodnocení sedimentačních testů vychází ze sedimentačního poměru mezi výškou čisté nosné kapaliny a celé výšky vzorku. Výsledky jsou uváděny v procentech. Porovnání sedimentace mezi CI a CMP částicemi je na Obr. 2-40.



Obr. 2-40 Sedimentační test (a) CMP částic, (b) CI částic.

Hladina utvořeného sedimentu se pro upravené částice značně posunula. Polymerizace částic navyšuje objem sedimentu o 26,2 %, přestože oba vzorky jsou tvořeny stejnou koncentrací částic (30 hm.%).

## 3 ANALÝZA PROBLÉMU A CÍL PRÁCE

Studie a dosažené výsledky, prezentované v předchozí kapitole, jsou dále porovnány a diskutovány. Vytyčené cíle práce jsou specifikovány a dány do souvislostí s jinými studiemi.

### 3.1 Analýza problému

Jedna z nejvýznamnějších nevýhod MR kapalin je sedimentace částic. Výrazně se projevuje v suspenzích s nízkou viskozitou (Obr. 2-2), která je potřebná pro využití v aplikacích. Zároveň musí být umožněn dostatečný magnetoreologický projev MR kapalin. Zásahy do složení zpravidla negativně ovlivňují reologické vlastnosti v aktivním nebo neaktivním magnetickém poli. Zkoumání různých metod a nacházení nových, jak kompenzovat tyto protikladné prvky, probíhá řadu let do současnosti. Zvýšení sedimentační stability umožňuje zdokonalení a další posun v oblasti regulačních systémů.

Zvýšení sedimentační stability MR kapalin je předmětem zkoumání této práce. Problematikou je určení správné metody zvyšující sedimentační stabilitu a její evaluace. Konkrétně se zkoumá polymerizace částic a použití aditiv. Polymerizace částic svojí funkcí vždy sníží magnetické vlastnosti částic, i když nepatrně [9, 10]. Vyšší sedimentační stabilita se převážně projevuje zvýšenou disperzí usazených částic, výjimečně i rychlostí sedimentace [9, 10, 35, 36]. Přidání aditiv dosahuje relativně nepravidelných výsledků, jak pro disperzi usazených částic, tak pro rychlost sedimentace částic [16, 22, 37]. Viskozita MR kapaliny se ovšem běžně zvýší po přidání aditiv. Vystává tak důležitost charakterizace sedimentační stability ve smyslu rychlosti sedimentace částic a disperze částic ve vytvořeném sedimentu.

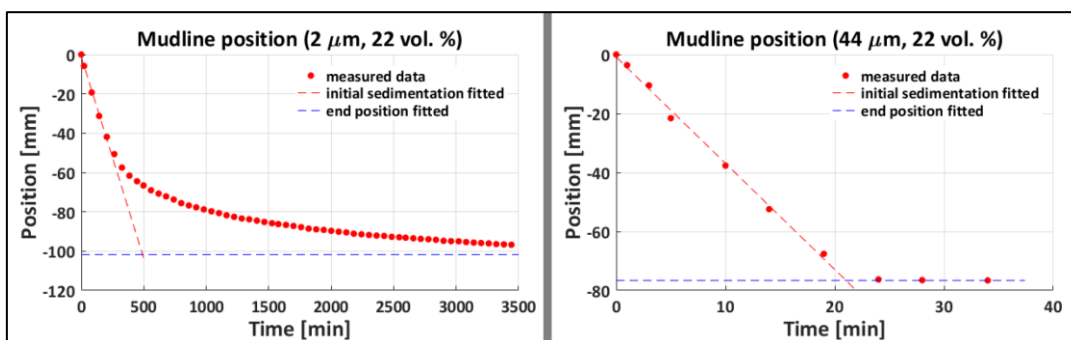
### 3.2 Analýza, interpretace a zhodnocení poznatků z rešerše

Analýza je zaměřena na sedimentační stabilitu. Ostatními vlastnostmi MR kapalin, jako je MR efekt, se tato práce nezabývá. Ale pro jejich důležitost jsou zmíněny.

#### 3.2.1 Obecné poznatky vlastností MR kapalin

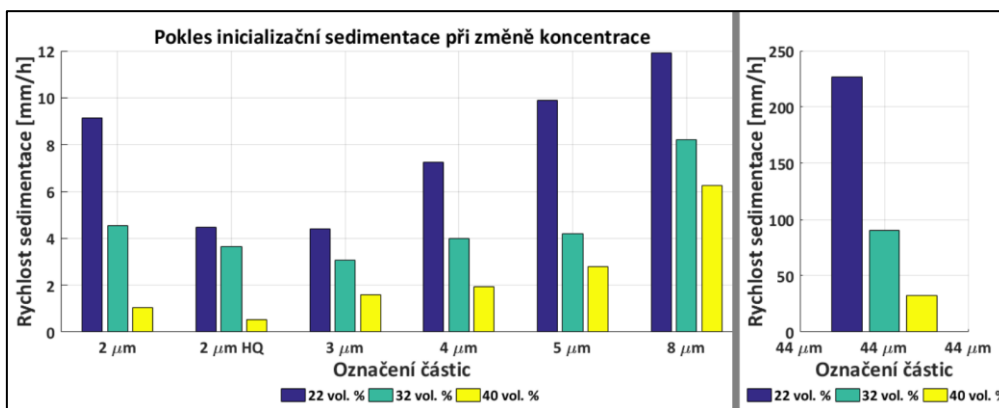
Zde se popisuje sedimentační stabilita MR kapalin vzhledem k základním složkám suspenze, ze kterých jsou tvořeny – nosná kapalina a částice.

Samotná sedimentace částic je důsledek rozdílné hustoty mezi částicemi a nosnou kapalinou [26]. Na Obr. 3-1 je záznam sedimentačního testu pro MR kapaliny se značně rozdílnou velikostí částic. Rychlost sedimentace je pro větší částice (44  $\mu\text{m}$ ) mnohem vyšší, než v případě menších částic (2  $\mu\text{m}$ ). Je to dáno značně vyšší hmotností jednotlivých částic [38].



Obr. 3-1 Sedimentační testy pro MR kapaliny s částicemi o velikosti 2  $\mu\text{m}$  (vlevo) a 44  $\mu\text{m}$  (vpravo).

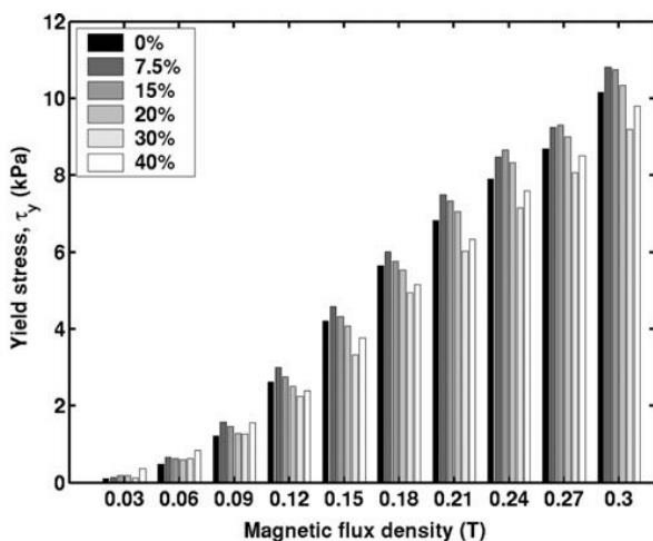
Ve studii [1] se změřilo více velikostí částic, navíc pro různé koncentrace částic v MR kapalině (Obr. 3-2). Koncentrace částic má stejně pozitivní vliv, jako nižší velikost částic. Dvořáček uvádí možnost větší průměrné velikosti částic, jako důvod vyšší sedimentační rychlosti pro velikost částic 2  $\mu\text{m}$ , a nikoliv pro částice 2  $\mu\text{m}$  HQ (Obr. 3-2). Vyšší rychlost sedimentace může být způsobena i nedostatečnou disperzí částic, kvůli které se v suspenzích často používají disperzanty [15]. V jiných studiích [2, 7] je však výsledný trend jednoznačný – menší velikost částic snižuje rychlost sedimentace.



Obr. 3-2 Rychlost sedimentace pro různé velikosti částic a jejich objemové koncentrace.

Menší velikost částic má za následek další negativní projev ve vlastnostech MR kapalin. Mez toku, ovlivněná magnetickým polem, se snižuje spolu s velikostí použitých částic. Menší částice nemůžou dosáhnout takové magnetizace jako větší částice [39]. Ve zmíněné studii [1] se pro větší částice naměřila vyšší mez toku v magnetickém poli, to ale neplatí pro částice velikosti 44  $\mu\text{m}$ . Naznačuje to konkrétní velikosti částic (hranici), za níž se projevuje vyšší hmotnost jednotlivých částic, jako důvod horší tvorby řetězců v magnetickém poli.

Bidisperzní složení MR kapaliny dosahuje úspěšného navýšení meze toku v aktivním magnetickém poli (MR efektu), ale také navýšení sedimentační stability [1, 7]. Toto ovšem platí pouze do koncentrace sekundárních nanočástic 7,5 % až 15 % vůči celkové koncentraci přidaných částic (Obr. 3-3).



Obr. 3-3 Smykové napětí pro různé magnetické toky a koncentrace sekundární složky (0–40 %).

Pro větší koncentrace sekundárních částic dochází ke zvýšení sedimentační stability, ale také ke snížení meze toku v aktivním magnetickém poli.

### 3.2.2 Účinek polymerizace částic na vlastnosti MR kapalin

Při polymerizaci částic studie používají jiné metody nanášení polymeru a také jiné polymerní materiály. Proces polymerizace závisí na rychlosti míchání, teplotě, času a podpůrných látek přidaných během procesu. Děje se tak za vyšších teplot (přibližně 70 °C) [9]. Nevodivý polymerní materiál pokrývá povrch částic a dochází k určitému úbytku dosažitelné meze toku v aktivním magnetickém poli. Úbytek je prakticky nevyhnutelný, ale není značný [9, 40].



MR kapaliny se nejčastěji používají v tlumičích, které běžně dosahují vysokých teplot. Zda teplotní vlivy a zvýšený tlak může negativně ovlivnit polymerní povrch částic je obtížné určit. Sedlačík [32] nabízí analýzu termální oxidace (Obr. 2-29), která udává větší odolnost pro polymerizované částice (úplná stabilita do 200 °C). Nejedná se ovšem o náročné podmínky běžné pro aplikace, ve kterých se MR kapaliny využívají. Zhang ve studii [2] zkoumá vliv opotřebení částic v reálných podmínkách jako součást převodového zařízení. Snímky, pořízené zařízením SEM, ukazují fyzické opotřebení částic (Obr. 2-8). Opotřebení se projevuje hlubokými rýhami nebo odtržením části povrchu, jak ukazují některé částice. Pokud je povrch polymerizovaných částic teplotně stabilní, opotřebení (způsobené kolizí částic a otěry) může zcela znehodnotit tenký polymerní povrch částic. Sedimentační stabilita, zvýšená polymerizací částic, je zcela závislá na vytvořené polymerní vrstvě.

Pro vyhodnocení výsledků z rešeršní části je použito procentuální navýšení disperze usazených částic. Rychlost sedimentace je polymerizovanými částicemi pouze výjimečně ovlivněna. Polymerizace částic převážně zabraňuje utvoření tvrdého sedimentu. Disperze částice je v sedimentu větší a je možné opětovné rozmíchání. Disperze částic se mění změnou volné povrchové energie polymerního materiálu. Mění se tak interakce mezi jednotlivými částicemi nebo částicemi a nosnou kapalinou [12, 32]. Zlepšení sedimentační stability je dále ovlivněno snížením hustoty částic, vlivem nanesení polymerního materiálu o nižší hustotě [12]. Polymerizace částic také zabraňuje shlukování částic, které snižuje disperzi částic a zvyšuje rychlost sedimentace [9].

Studie nejsou měřením sedimentační stability sjednocené. Sedimentační testy jsou téměř vždy jedinečné. Mohou se lišit viskozitou MR kapaliny, velikostí částic, koncentrací částic, měřicím zařízením nebo způsobem vyhodnocení. Sjednocujícím ukazatelem všech výsledků je relativní navýšení disperze částic v rámci stejné studie – navýšení vůči vzorku, který neobsahuje polymerizované částice. Navýšení disperze částic o 100 % znamená dvojnásobné zvětšení objemu sedimentu. Procentuální poměr navýšení disperze, podle studie a použitého polymerního materiálu, je ukázán v Tab. 3-1 (sloupec Výška sedimentu částic).

Disperze částic (po vytvoření sedimentu) se dále vyhodnotila vůči prostoru nosné kapaliny nad hladinou vytvořeného sedimentu. Navýšení disperze o 100 % je v tomto případě ideálně stabilní MR kapalina nevykazující sedimentaci částic. Výsledky jsou prezentovány v Tab. 3-1 (sloupec Výška nosné kapaliny).

Tab. 3-1 Procentuální navýšení disperze usazených částic ze studií zabývajících se polymerizací částic.

Autor	Polymerní materiál	Procentuální zvýšení sedimentu částic vůči vzorku MR kapaliny bez úpravy poměrem k:	
		výšce sedimentu částic	výšce nosné kapaliny
Sedlačík [12]	PANI	30,6 %	29,4 %
Sedlačík [32]	3APTS	-	-
Cheng [9]	(RED3A) stearyl acyl ethylendiamin triacetát	6,9 %	26,1 %
Cheng [9]	(RED3A) auryl acyl ethylendiamin triacetát	6 %	22,5 %
Cheng [9]	(RED3A) oktyl acyl ethylendiamin triacetát	5,7 %	21,6 %
Cheng [10]	GED3A	19 %	26,2 %

Největší účinek je dosažen polymerizací materiálem PANI, popřípadě GED3A. Sedimentace částic s polymerním materiálem RED3A dosahuje sice nejnižšího výsledku, ale projevuje se i snížením rychlosti sedimentace. Materiál RED3A také dosahuje výrazného zlomového bodu, za kterým se pouze sníží rychlost sedimentace. Tento bod lze považovat za vytvoření sedimentu. Rychlost sedimentace může být patrná i po ustálení sedimentu. V tomto případě je rychlost sedimentace značně vyšší a disperze částic v sedimentu se snižuje.

Výsledek ze studie [32] od Sedlačíka není uveden, protože disperze není určena záznamem hladiny sedimentujících částic, typické pro ostatní studie. Sedimentační stabilita (disperze částic) je určena na základě měření volné povrchové energie.

### 3.2.3 Účinek aditiv na vlastnosti MR kapalin

Mezi studiemi zabývajících se aditivou je dosaženo výraznějšího ovlivnění vlastností MR kapalin. V Tab. 3-2 jsou výsledky procentuálního zvýšení disperze usazených částic, vyhodnocené stejným způsobem jako pro polymerizaci částic výše.

Tab. 3-2 Procentuální navýšení disperze usazených částic ze studií zabývajících se účinky aditiv.

Autor	Aditivum	Procentuální zvýšení sedimentu částic vůči vzorku MR kapaliny bez úpravy vzhledem k:	
		objemu sedimentu částic	viditelné nosné kapalině
Sedlačík [12]	Oxid křemičitý	53,1 %	51 %
Chae [26]	Attapulgit (na bázi jílového minerálu)	13,5 %	14,6 %
Aruna [18]	Molyvan 855, Baragell 10 (na bázi jílového minerálu)	14 %	85,7 %
Aruna [18]	Molyvan 855, Claytone APA (na bázi jílového minerálu)	12,8 %	78,6 %
Aruna [18]	Molyvan 855, Garamite 1958 (na bázi jílového minerálu)	6,4 %	39,3 %

Největšího navýšení disperze částic v sedimentu je docíleno použitím nanočástic oxidu křemičitého. Aditiva na bázi jílových minerálů (bentonit, montmorillonit) Baragell 10 nebo Claytone APA téměř zamezila sedimentaci a hladina částic se snížila o 2–3 % výšky vzorku (Obr. 2-19). Vzorky mají koncentraci částic 81 hm.%. Jílová aditiva jsou tako použita v patentu [30]. Zmíněné výsledky jsou připsány vlastnosti tixotropie, projevené po přidání aditiv. Rychlost sedimentace se v některých případech výrazně nezměnila [18, 26].

Aditiva nabízejí větší stálost sedimentační stability, protože se jejich účinek projevuje v nosné kapalině [12, 18, 26]. Nezávisí na povrchu částic, jako v případě polymerizace částic, na kterém se může projevit fyzické opotřebení částic [2]. Polymerizace částic je tak nevhodná pro aplikace se zvýšenou interakcí částic nebo jinak náročné prostředí projevující opotřebení částic. MR kapaliny, použité v praxi, mohou být s aditivy stabilnější vůči náročným podmínkám.

### 3.3 Cíl práce

Cílem práce je zvýšit sedimentační stabilitu MR kapalin pomocí úpravy jejich složení. Je potřebné popsat a zhodnotit účinek aditiv na bázi jílových minerálů a polymerizovaných částic ve vztahu k sedimentační stabilitě. Dosažené výsledky je nutné interpretovat společně se změnami reologických vlastností, které také ovlivňují sedimentační stabilitu.

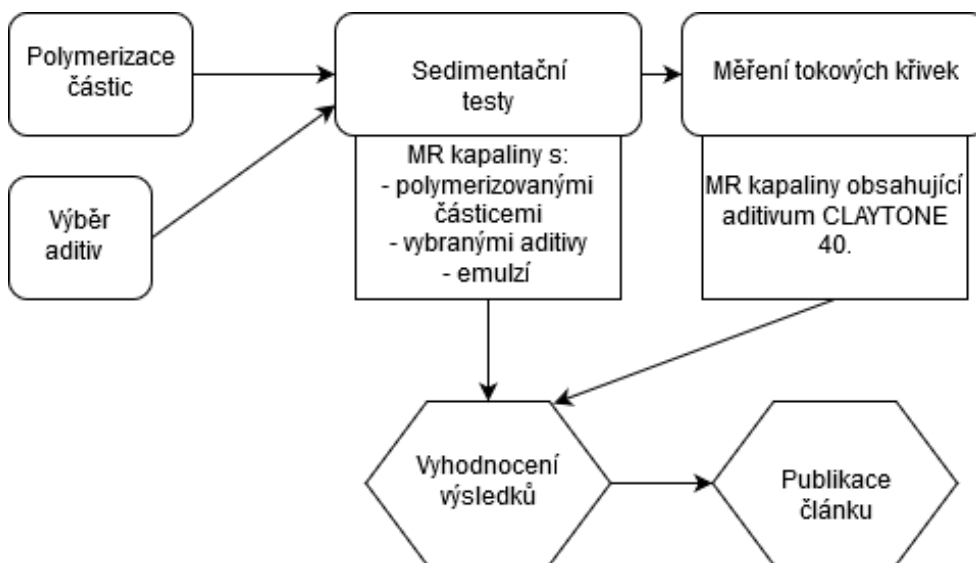
Dílčí cíle:

- vyhodnocení sedimentační stability MR kapalin obsahující zkoumaná aditiva
- vyhodnocení sedimentační stability MR kapaliny s polymerizovanými částicemi
- měření tokových křivek významných MR kapalin zmíněných výše
- vyhodnocení sedimentační stability MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou emulzí

## 4 MATERIÁL A METODY

V této kapitole je podrobně vysvětlen postup měření, použité prostředky a metody měření a vyhodnocení. Některé použité prostředky se shodují s prací Dvořáčka [1], na kterou tato práce navazuje v rámci dlouhodobého výzkumu.

### 4.1 Postup řešení



Obr. 4-1 Schématické znázornění postupu této práce.

Na Obr. 4-1 je nastíněn postup této práce, jehož bližší popis je v následujících odstavcích a podrobný popis v následujících podkapitolách.

Prvním krokem je určení složek suspenze (MR kapaliny). Jedná se o částice karbonylu železa o velikosti 3,9–5,2  $\mu\text{m}$  (viz strana 54) a nosnou kapalinu, tvořenou směsí olejů (viz strana 54). Nosná kapalina je zvolena podle rychlosti a efektivnosti sedimentačních testů, při zachování validnosti výsledků. Některé vzorky MR kapalin se od tohoto složení liší. Jeden vzorek, obsahující aditivum CLAYTONE 40, je vytvořen s částicemi o velikosti 2  $\mu\text{m}$  a několik dalších vzorků, obsahující stejné aditivum, je vytvořeno s nosnou kapalinou nízké viskozity.

Pro polymerizaci jsou vybrány totožné částice, tvořící základní složení – částice o velikosti 3,9–5,2  $\mu\text{m}$  (viz strana 55).

Paralelně jsou zkoumána vhodná aditiva, která by podpořila disperzi částic nebo jinak ovlivnila vlastnosti MR kapaliny a zvýšila sedimentační stabilitu (viz strana 56).

Všechny vytvořené vzorky MR kapalin jsou testovány na sedimentační stabilitu (viz strana 59). Pouze vzorky obsahující aditivum CLAYTONE 40 jsou navíc změřeny na viskozimetru pro zjištění tokových křivek (viz strana 63).

Vzorek MR kapaliny obsahující nosnou kapalinu tvořenou emulzí se s ostatními vzorky neshoduje ve složení (nosné kapaliny, částice). Shoduje se pouze v přípravě vzorku, která je blíže popsána na straně 58.

## 4.2 MR kapalina

V této podkapitole jsou všechny použité prostředky a údaje vztahující se ke složení MR kapalin. Zahrnuje to nosnou kapalinu, použité částice a aditiva, která se použila v této práci.

### 4.2.1 Nosná kapalina

Volba vhodné nosné kapaliny úzce souvisí s prací Dvořáčka [1], který v rámci své diplomové práce určit vhodnou nosnou kapalinu pro sedimentační testy (vhodné vzhledem k rychlosti a efektivitě sedimentačních testů s ohledem na zachování relativnosti výsledků). Jedná se o směs dvou minerálních olejů od firmy Paramo – OL-J3, OL-J32.

Směs je vytvořena v poměru 73:27 hm.% (OL-J3:OL-J32). Olej OL-J3 představuje složku s nízkou viskozitou (7,5 mPa·s při 20 °C) a OL-J32 složku s vysokou viskozitou (32 mPa·s při 20 °C). Viskozita použité směsi je 13 mPa·s při 20 °C. Měření viskozity je provedeno na viskozimetru Rotovisco 1 s měřícím rotorem DG43.

Směs, jako nosná kapalina, je použita pro většinu prezentovaných vzorků MR kapalin. Pouze jedna skupina vzorků obsahuje jinou nosnou kapalinu – samotný olej OL-J3. Platí to pouze pro vzorky obsahující aditivum CLAYTONE 40. Vzorky s tímto aditivem mají nosnou kapalinou tvořenou jak směsí olejů, tak pouze olejem OL-J3.

Zmíněná emulze sice slouží jako nosná kapalina, ale podrobně je popsána na straně 59 spolu se složením celého vzorku MR kapaliny.

### 4.2.2 Neupravené částice

Neupravené částice představují takové částice, které nejsou po zakoupení nijak upraveny. Rozlišují se tak neupravené částice od totožných částic, které jsou navíc použity pro polymerizaci.

Částice jsou zakoupeny od firmy BASF, a to o dvou velikostech – 3.9–5.2  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ . Částice jsou z karbonylu železa a často se používají v MR kapalinách pro jejich vysoké magnetoreologické vlastnosti. Těchto vlastností jsou schopné dosáhnout díky vysokému obsahu čistého železa, které z chemických prvků dosahuje nejvyšší magnetizace [41] a vysoké permeability [42]. Částice karbonylu železa jsou často použity ve studiích MR kapalin [18, 26, 43], včetně diplomové práce Dvořáčka [1].

Částice o velikosti 2  $\mu\text{m}$  jsou použity pouze v jednom případě, aby se zjistil vliv velikosti částic na vlastnosti a sedimentační stabilitu MR kapalin obsahující aditivum CLAYTONE 40. Ostatní vzorky MR kapalin jsou tvořeny pouze částicemi o větší velikosti – 3.9–5.2  $\mu\text{m}$ . Velikost částic je důležitá pouze pro porovnatelnost jednotlivých výsledků. Preference této velikosti je z důvodu stabilních výsledků měření MR kapalin tvořené těmito částicemi [1]. Doporučení této velikosti je také dáno ve výstupu Dvořáčkovy práce s ohledem na sedimentační stabilitu a dosahovaný MR efekt [1].

Pro vzorek MR kapaliny obsahující emulzi se použily upravené částice, které jsou blíže popsány na straně 59.

Tab. 4-1 Částice použité v této práci, jejich označení a použitá nosná kapalina.

Velikost částic	Označení	Nosná kapalina
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM	Směs OL-J3 a OL-J32 Olej OL-J3
2 $\mu\text{m}$	HQ	Směs OL-J3 a OL-J32
1,8-2,3 $\mu\text{m}$	HS	Emulze

Použití částic je popsáno v Tab. 4-1, společně s označením částic podle velikosti používané firmou BASF. Konkrétní velikost částic je v této práci odkazována pomocí zmíněného firemního označení (OM, HQ, HS).

#### 4.2.3 Polymerizace částic

Polymerizace částic je zajištěna Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně formou spolupráce na výzkumném projektu GAČR. Způsob úpravy zahrnuje nanesení polymerního materiálu na povrch jednotlivých částic. Částice OM jsou vybrány pro polymerizaci materiálem (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (3APTS). Využívá se řízená metoda polymerizace. Polymerní materiále je volen zmíněnou univerzitou.

Ve studii vydané zmíněnou univerzitou [32], zabývající se magnetoreologickými účinky polymerizovaných částic, je použit stejný polymerní materiál. Jsou vybrány totožné částice, které jsou použity v této práci, pouze o jiné velikosti (2  $\mu\text{m}$ ). Proces polymerizace je ve studii také totožný. Vycházíme-li z této studie, hustota již naneseného materiálu je popsána jako 50 skupin/ $\text{nm}^2$ . Tato hodnota udává počet navázaných polymerních řetězců na jednotku plochy nanášeného povrchu (ang. grafting density [33]). Hustota polymerní vrstvy je považována za nízkou a je cíleně ovlivněna, aby magnetické vlastnosti částic nebyly výrazně ovlivněny. Měření odolnosti těchto částic vůči termální oxidaci ukazuje, že změny na polymerizované vrstvě nenastávají do teploty 200 °C a rozpad této vrstvy nastává při teplotě 400 °C (Obr. 2-29).

#### 4.2.4 Aditiva

Aditiva se běžně používají pro zlepšení vlastností a stability MR kapalin. Důvodem k tomuto testování je nalezení takového aditiva, které pomůže disperzi částic v suspenzi s nosnou kapalinou, popřípadě jinak zajistí zvýšení sedimentační stability MR kapaliny.

V této práci se zkoumají účinky několika aditiv na sedimentační stabilitu. Vzorky MR kapalin, obsahující aditivum, se testují na sedimentační stabilitu, popřípadě se měří tokové křivky těchto vzorků. V Tab. 4-2 jsou ukázány testovaná aditiva, včetně koncentrací jednotlivých vzorků. Pro aditivum CLAYTONE 40 je navíc nutné použití další složky, která je popsána níže.

Tab. 4-2 Zkoumaná aditiva a jejich koncentrace pro jednotlivé vzorky MR kapalin. Vzorky obsahující samotný olej OL-J3 jako nosnou kapalinu jsou vyznačeny tučně.

Název aditiva	Koncentrace aditiva [hm%]
LUBRIZOL 890	1,25; 2,5; 3,75; 5
ARCOT 626	0,1; 0,4; 0,7; 1; 5
CCK 400D	0,25; 0,5; 0,75; 1; 4
CLAYTONE APA	0,5; 2; 3
CLAYTONE 40	4; 4,85; 6; 7,5; <b>2; 4; 6</b>

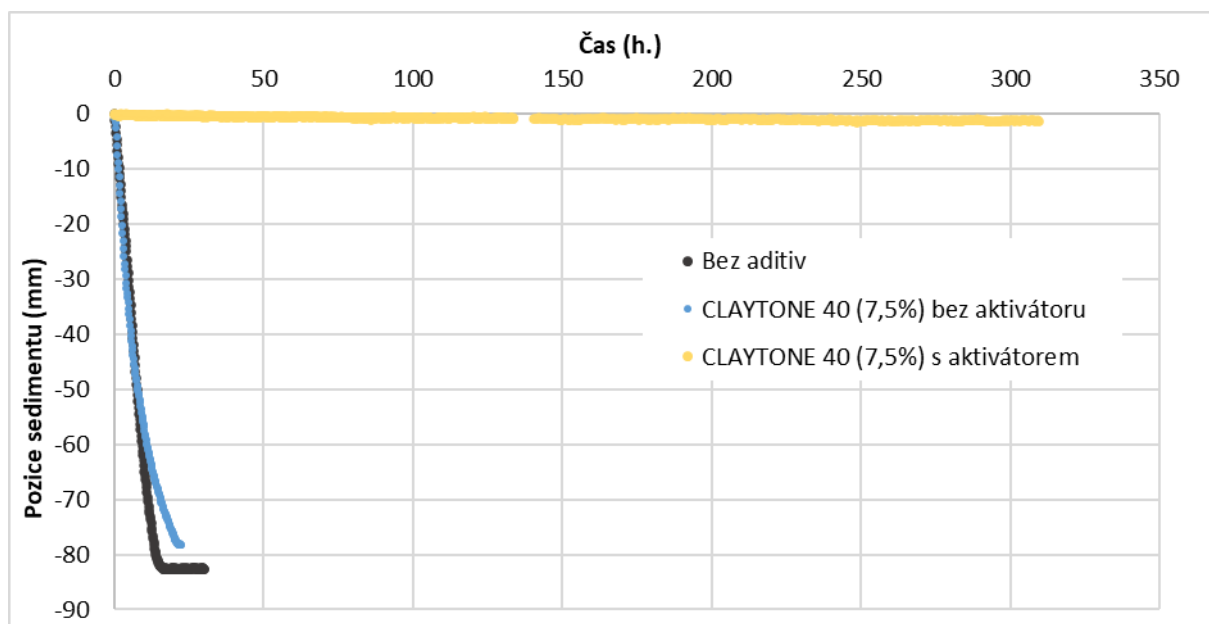
Jako aditivum pro zvýšení disperze částic se testuje LUBRIZOL 890, ARCOT 626 a CCK 400D poskytnuté od firmy Paramo. Aditiva jsou v tekutém stavu s vysokou viskozitou. V průmyslu jsou běžně používané proti sedimentaci různých částic v oleji.



Aditiva CLAYTONE APA a CLAYTONE 40 jsou pořízena od firmy BYK. Mají formu prášku o nízké hustotě. Používají se pro kapaliny a získání vlastnosti tixotropie [44]. Přesné složení aditiv je firemním tajemstvím výrobce a určení je velmi obtížné. Z údajů od výrobce a jiných studií můžeme pouze typově určit základní materiálovou skupinu. Aditiva jsou vytvořena na bázi jílových minerálů, konkrétně montmorillonit, který je z větší části obsažen v bentonitu [13–15]. Používají se pro kapaliny a získání vlastnosti tixotropie [44]. Jílové složky spadají do široké skupiny fylosilikátů (charakterizované svojí vrstvenou strukturou) a je jim připisována schopnost vytvářet vnitřní struktury v kapalinách [45–47].

CLAYTONE APA vychází ze studie prezentované v rešeršní části [18] a je také použit v patentu [30]. Aditivum je vybráno k testování, protože se jedná o jílové aditivum dosahující zvýšení sedimentační stability v obou citovaných textech.

Aditivum CLAYTONE 40 je vybráno na doporučení Ing. Pavla Němce ze společnosti Paramo. Aditivum je podobné s předchozím aditivem a společně spadají do skupiny aditiv značky CLAYTONE od firmy BYK. Dostupné složení aditiv je totožné, vycházejí z jílových minerálů, liší se však v aktivaci. Jinými slovy se liší v procesu přípravy a mechanismu [44, 48]. Zatímco je CLAYTONE APA tzv. samo aktivní, CLAYTONE 40 potřebuje k aktivaci tzv. polární aktivátor (dále jen aktivátor). Účinek aktivátoru je znázorněn na Obr. 4-2 pro vzorek s koncentrací aditiva 7,5 hm.%.



Obr. 4-2 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40 s koncentrací 7,5 hm.% znázorňující účinek aktivátoru s aditivem. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Jako aktivátor lze použít propylen karbonát v poměru 95:5 s vodou, dle doporučení výrobce. Množství aktivátoru se přepočítává podle hmotnosti aditiva. Koncentrace aktivátoru je rovna 40 hm.% aditiva, která představuje horní doporučenou hranici.

## 4.3 VZORKY MR KAPALIN

Složky sestávající zkoumané MR kapaliny jsou vysvětleny v předchozí podkapitole. V této podkapitole se již charakterizují vytvořené vzorky MR kapalin. Jedná se o přípravu vzorku, koncentraci částic a jejich složení. V Tab. 4-3 je základní složení MR kapalin (nezahrnující aditiva), které jsou použity v této práci.

Tab. 4-3 Složení vzorků MR kapalin podle částic, nosné kapaliny a provedeném měření.

Velikost částic	Označení částic	Nosná kapalina	Použití v této práci
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM	Směs OL-J3 a OL-J32 Olej OL-J3	Sedimentační testy Měření tokových křivek
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM (polymerizované)	Směs OL-J3 a OL-J32	Sedimentační test Měření tokové křivky
2 $\mu\text{m}$	HQ	Směs OL-J3 a OL-J32	Sedimentační test
1,8-2,3 $\mu\text{m}$	HS	Emulze	Sedimentační test

Všechny vzorky MR kapalin mají společnou koncentraci částic – 22 obj.%. Jsou shodné i monodisperzním složením (viz níže). Přestože vyšší koncentrace částic zvyšuje sedimentační stabilitu [1], pro účel studie je nutná pouze porovnatelnost výsledků. Je zvolena taková koncentrace, která je nejnižší a zároveň běžně používaná [1, 28, 29]. Nižší koncentrace částic také představuje finančně úspornější řešení. Pro sedimentační testy se používají odměrné válce o objemu 100 ml a pro některá opakovaná měření tokových křivek je použita MR kapalina o objemu 30 ml.

Monodisperzní složení je takové složení suspenze, ve které se nachází jedna velikost částic. Přestože jsou částice o jedné velikosti zastoupeny větším počtem velikostí částic, charakterizované spojitou distribuční křivkou (viz Obr. 2-13), není označováno za složení s více velikostmi částic. Použití dvou velikostí částic, které jsou střední velikostí řádově rozdílné, se nazývá bidisperzní složení.

### 4.3.1 Příprava vzorků MR kapalin

Včetně společné koncentrace částic (22 obj.%), mají všechny vzorky MR kapalin společnou dobu míchání za vysoké rychlosti – 3 hodiny.

Složky MR kapalin jsou odměřeny na váze s přesností 0,1 g, pouze aditivum CLAYTONE 40 je odměřeno na váze s přesností 0,001 g. Aktivátor je odměřen přímým pipetováním mikropipetou s přesností 2 CV% (viz [49]).

Vytvoření vzorků obsahující jednotlivé koncentrace aditiva s názvem LUBRIZOL 890, ARCOT 626, CCK 400D a CLAYTONE APA je vzájemně navazující. Následující vyšší koncentrace daného aditiva je vytvořena přidáním rozdílu koncentrace do již vytvořeného vzorku s nižší koncentrací stejného aditiva. Například vzorek obsahující aditivum ARCOT 626 o koncentraci 0,7 hm.% je vytvořen z již otestovaného vzorku s koncentrací 0,4 hm.% přidáním rozdílu obou koncentrací. Aditivum je do MR kapaliny přidáno za stálého míchání.

Pro vzorky MR kapalin obsahující aditivum CLAYTONE APA a CLAYTONE 40 je dodržen přípravný postup z technického listu. CLAYTONE 40 je přidán společně s aktivátorem propylen karbonát v poměru 95:5 s vodou. Pořadí přidání obou složek je dodrženo podle technického listu aditiva. Aditivum je přidáno do nosné kapaliny za stálého míchání po 15 minut, poté je za stálého míchání přidán aktivátor. Částice jsou přidány po uplynutí dalších 15 minut. Suspenze je poté 3 hodiny míchána.

#### 4.3.2 Vzorek MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou emulzí

Jeden vzorek MR kapaliny, otestovaný na sedimentační stabilitu, obsahuje speciální emulzi vytvořenou na Fakultě chemické Vysokého učení Technické v Brně. Sedimentační test je proveden v rámci spolupráce na projektu GAČR. Přesné složení tohoto vzorku se vztahuje na diplomovou práci Oharka a Vlachové [50, 51].

Jedná se o emulze s přídavnými aditivy tvořící nosnou kapalinu s velkým obsahem vody (40 hm.%) a směsi olejů OL-J3 a OL-J32 v poměru použitém v této práci (55 hm.%). Emulze je v suspenzi s částicemi karbonylu železa o koncentraci 22 obj.% a střední velikosti 1,8-2,3  $\mu\text{m}$ . Částice jsou pořízeny od firmy BASF a nesou označení HS. Dále jsou upraveny chemisorpcí (chemická vazba mezi povrchem částic a látkou adsorbátu). Podobná metoda je použita ve studii [52]. Tenzid polysorbát 80 (Tween 80) je použit jako adsorbát. Proces probíhá při teplotě 60 °C po dobu jedné hodiny. Poté nastává čištění vodou a sušení v peci.

### 4.4 Sedimentační testy

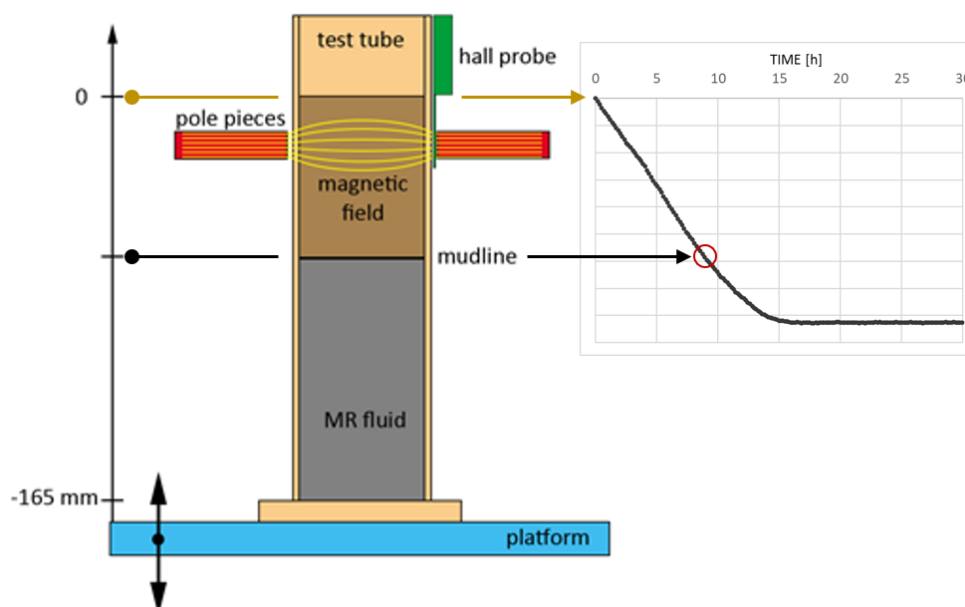
V této podkapitole je vysvětlena metoda měření sedimentace částic. Je popsán princip měřicího zařízení a způsob vyhodnocení výsledků.

Tab. 4-4 Podrobný popis vzorků použité pro sedimentační testy.

Velikost částic	Označení Částic	Nosná kapalina	Aditivum	Koncentrace aditiva (vůči řádku sloupce vlevo) [hm.%]
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM	Směs OL-J3 a OL-J32	LUBRIZOL 890 ARCOT 626 CCK 400D CLAYTONE APA CLAYTONE 40	1,25; 2,5; 3,75; 5 0,1; 0,4; 0,7; 1; 5 0,25; 0,5; 0,75; 1; 4 0,5; 2; 3 4; 4,85; 6; 7,5
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM	Olej OL-J3	CLAYTONE 40	2; 4; 4,85
2 $\mu\text{m}$	HQ	Směs OL-J3 a OL-J32	CLAYTONE 40	4,85

#### 4.4.1 Měřicí zařízení

Měření probíhá na měřicím zařízení sedimentace, principiálně znázorněn na Obr. 4-3. Poloha hladiny částic (ang. mudline) je zjištěna změnou (navýšením) magnetické indukce [21]. Při vykonání vertikálního pohybu odměrného válce vůči magnetickému obvodu se přes částice, jakožto součást magnetického obvodu, zvýší magnetická indukce v cívce. Poloha, při které dojde k překročení určité hodnoty magnetické indukce, je označena jako poloha hladiny částic. Hallova sonda měří rozdíl v magnetické indukci, která je lineárně závislá na koncentraci částic [20]. Poloha odměrného válce je zjištěna laserovým senzorem. Zařízení je navíc automatizováno pomocí platformy Arduino UNO, které umožňuje nastavit interval měření.



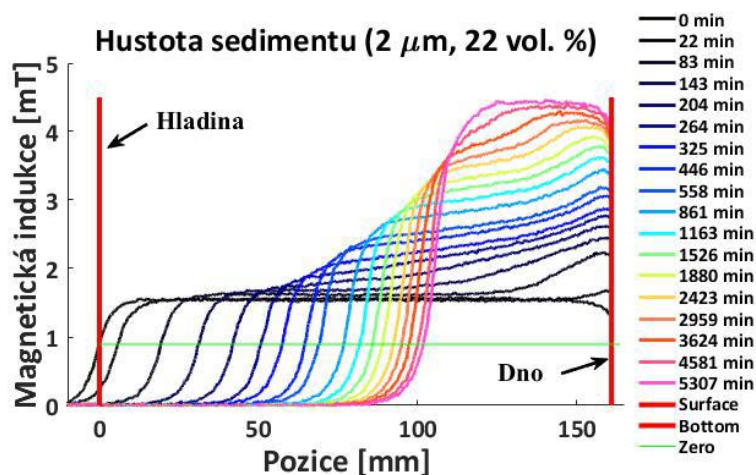
Obr. 4-3 Schématické znázornění funkce měřícího zařízení sedimentace.

Měření probíhá při pokojové teplotě a tíhovém zrychlení 1g. Měřicí prvky, které se používají v měřicí soustavě, jsou uvedeny v Tab. 4-5 [20].

Tab. 4-5 Měřicí prvky Měřicího standu.

Název prvku	Označení prvku
Laserový sensor vzdálenosti	Baumer OADM 20U2472/S14C
Hallova sonda	Farnell/element 14 SIP-3, 1301
Zdroj	GW-INSTEK PST 3202
Bočník (resistor)	
Datový analyzátor	Dewetron DEWE-50 USB2

Získaná data z měření obsahují hodnoty magnetické indukce v závislosti na poloze pro určité časové intervaly. Ukázka těchto získaných dat je na Obr. 4-4 [1], kde jsou vidět jednotlivé křivky magnetické indukce pro jednotlivé časové intervaly (jednotlivá měření). Změna křivek naznačuje sedimentující pohyb částic.



Obr. 4-4 Křivky magnetické indukce v závislosti na poloze pro jednotlivé časové intervaly.

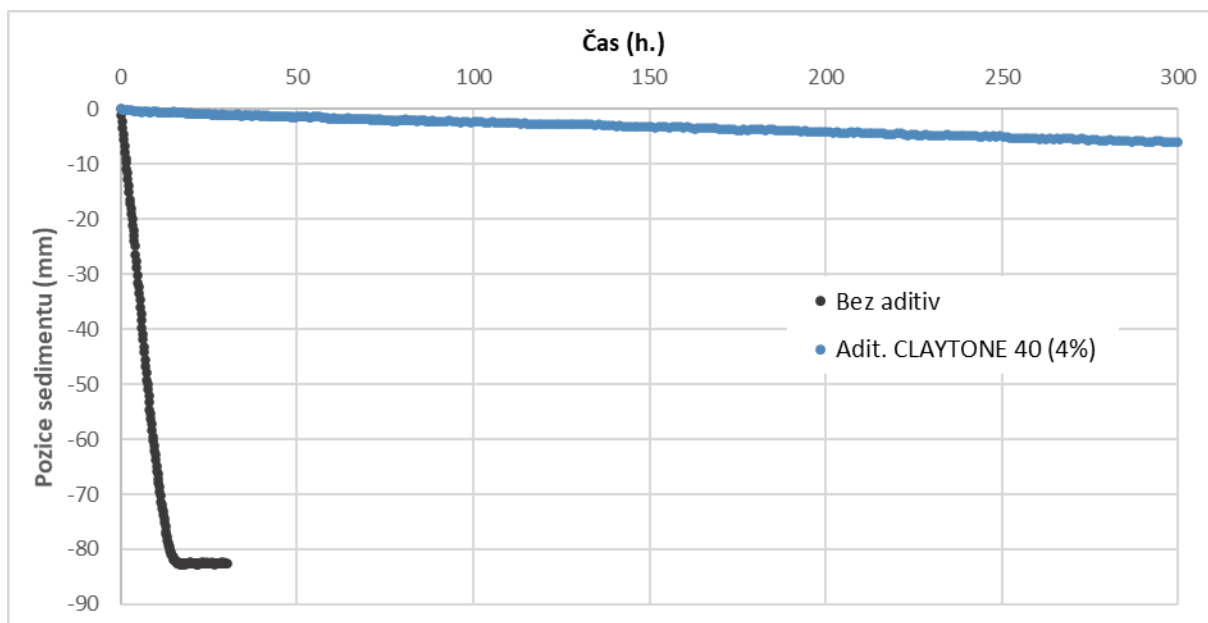
Z těchto dat (křivek magnetické indukce) je třeba určit polohu hladiny částic v závislosti na čase. Pro toto určení je důležité první měření magnetické indukce (Obr. 4-4, 0 min), pro kterou částice ještě nezačaly sedimentovat. Je to homogenní stav MR kapaliny po rozmíchání a následném nalití do odměrného válce. Tedy se známou pozicí hladiny samotné MR kapaliny vůči magnetickému obvodu (manuálně odměřené) lze zjistit takovou hodnotu magnetické indukce, která se shoduje s hladinou samotné MR kapaliny ve vzorku. Překročení této hodnoty pak pro každé další měření magnetické indukce určuje hladinu sedimentujících částic (Obr. 4-4, Surface).

Tyto křivky na Obr. 4-4 nereprezentují přímá (nezpracovaná) data z měření. Zpracování takových dat je provedeno programem Matlab, a teprve poté jsou vyhodnoceny samotné křivky ze zmíněného obrázku.

#### 4.4.2 Metoda vyhodnocení

Pro vyhodnocení sedimentačních testů se používá závislost pozice hladiny sedimentujících částic na čase. Z takové závislosti můžeme vyčíst všechny charakteristiky sedimentace částic v MR kapalině, z nichž nejdůležitější je rychlost sedimentace. V této práci představuje definující parametr sedimentační stability MR kapalin. Rychlost sedimentace je v předcházející práci, na kterou tato práce navazuje, určena z časového rozsahu 0-100 minut.

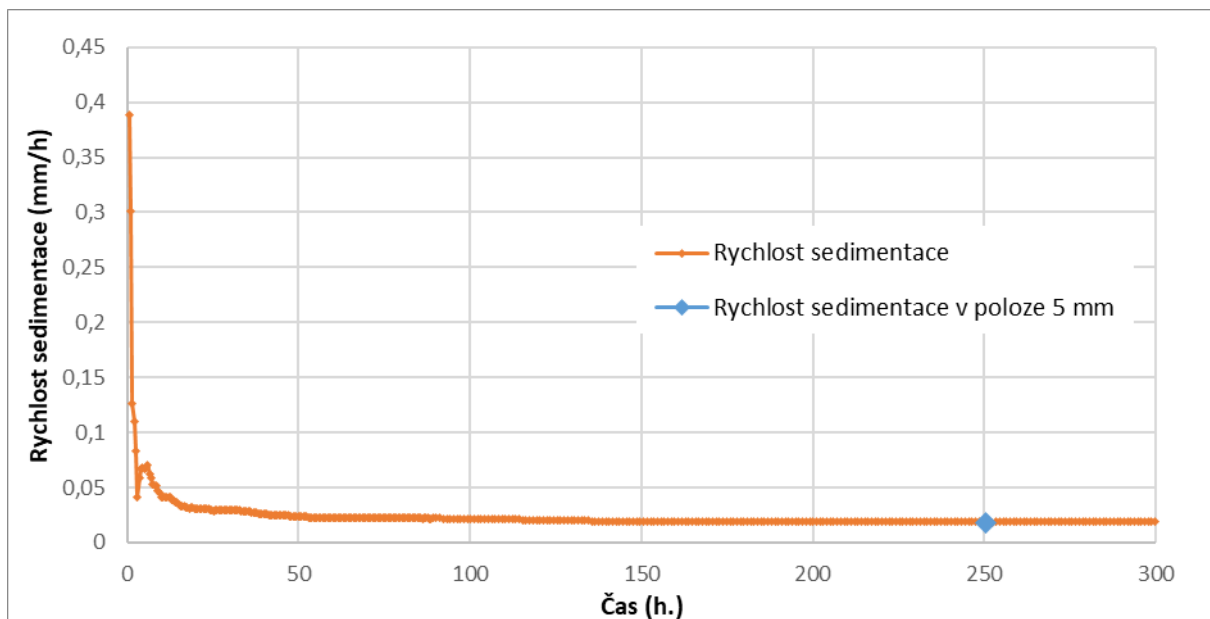
Tento způsob určení rychlosti sedimentace je vhodný pro méně stabilní vzorky MR kapalin. Není již vhodný pro stabilnější MR kapaliny, které vykazují nižší rychlost sedimentace (Obr. 4-5). V takovém případě se může snížit rychlost sedimentace do takové míry, že se v časovém rozsahu 0-100 minut projeví nepřesnosti měření. Pro určení přesné rychlosti sedimentace je potřeba prodloužit měření a určit rychlost sedimentace z většího časového rozsahu.



Obr. 4-5 Měření sedimentace vzorku MR kapalinu s částicemi OM s použitím a bez použití aditiva. Závislost polohy hladiny částic na čase. Použitý vzorek s aditivem obsahuje navíc aktivátor.

Pro bližší vysvětlení je přiložen Obr. 4-6, na kterém je vidět hodnota rychlosti sedimentace (na ose y) pro jednotlivé měření hladiny sedimentu v závislosti na čase. Přibližně do 50 hodin se projevuje nepřesnost měření. V takovém čase dochází již k ustálení sedimentu pro méně stabilní MR kapaliny.

Pro nalezení vhodného parametru, který by byl společný pro všechny vzorky, se nezvolilo časové rozmezí, ale poziční rozmezí **0-5 mm**. Studované MR kapaliny (obsahující aditiva, polymerizované částice) vychází z takového složení, které má vzorek „Bez aditiv“, ukázaný na Obr. 4-5. V čase 100 minut (určující parametr v předchozí práci) dosáhne zmiňovaná MR kapalina pozice 10 mm. Některé studované MR kapaliny mají tak nízkou rychlost sedimentace, že dosažení pozice sedimentu 10 mm je časově příliš náročné. Proto je zvolena pozice 5 mm. Tento způsob tak sjednotí studované vzorky MR kapalin v této práci jedním vyhodnocovacím parametrem. Vyhodnocená rychlost se na pozici 5 mm a 10 mm nemění o více než 1 %. Porovnatelnost výsledků s předcházející prací může být stále umožněna.



Obr. 4-6 Rychlost sedimentace pro jednotlivé naměřené body v závislosti na čase (vzorek „CLAYTONE 40 (4%)“ se zvláštním vyznačením rychlosti sedimentace při překročení 5 mm (vyhodnocené body jsou spojeny čarou).

Na Obr. 4-6 je možné vidět ustálení rychlosti sedimentace a rychlost sedimentace po dosažení hladiny sedimentu pozice 5 mm.

## 4.5 Měření tokových křivek

Pro některé MR kapaliny je změřena toková křivka. Jedná se o vzorky MR kapalin obsahující aditivum CLAYTONE 40, jehož vlivem dochází k výrazné změně reologických vlastností (viskozita, mez toku). Vzorky s tímto aditivem se můžou lišit v použité nosné kapalině a velikosti částic. V Tab. 4-6 je podrobný popis těchto vzorků, včetně vzorku neobsahující žádná aditiva.

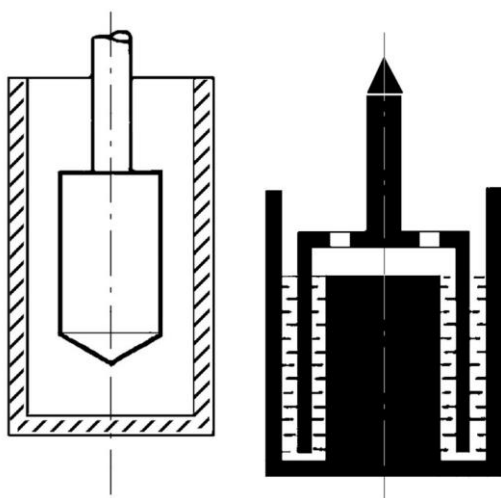
Tab. 4-6 Podrobný popis vzorků obsahující aditivum CLAYTONE 40, pro které byla změřena toková křivka.  
Tučně vyznačená koncentrace aditiva znamená měření na odlišném rotačním reometru.

Velikost částic	Označení Částic	Nosná kapalina	Koncentrace aditiva CLAYTONE 40 [hm.%]
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM	Směs OL-J3 a OL-J32	0
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM	Směs OL-J3 a OL-J32	4; 4,4; 4,85; 6; 7,5
3.9-5.2 $\mu\text{m}$	OM	Olej OL-J3	2; 4; 4,85; <b>6</b>
2 $\mu\text{m}$	HQ	Směs OL-J3 a OL-J32	4,85; <b>4,85</b>

Vzorky vyznačené v Tab. 4-6 tučně jsou měřeny na reometru HR-1 (viz níže).

#### 4.5.1 Měřicí zařízení

Používá se rotační reometr značky HAAKE Rotovisco 1 od firmy Thermofisher. Rotor Z20 a DG43 (Obr. 4-7) jsou zvoleny jako měřící rotor. Rotor DG43 je vhodný pro méně viskózní kapaliny a je nutné jej použít pro určité MR kapaliny. Z důvodu měření vyšších hodnot smykového napětí je nutné použít rotor Z20.



Obr. 4-7 Rotor Z20 (vlevo) a DG43 (vpravo) pro reometr HAAKE Rotovisco 1.

Tokové křivky dvou vzorků MR kapaliny (Tab. 4-6) jsou změřeny pomocí jiného rotačního reometru – HR-1 (Discovery) od firmy TA Instruments. Vzorky obsahují aditivum CLAYTONE 40. Důvodem měření na jiném přístroji je nemožnost měření na rotačním reometru Rotovisco 1. Používá se rotor, který je geometricky shodný s rotorem Z20 (ang. Peltier concentric cylinder). Rotor má ovšem větší rozměry, jeho poloměr je 14 mm (poloměr rotoru Z20 je 10 mm).



Pro měření na rotačních reometrech je obecně známo, že záměnou měřicího rotoru nelze naměřit zcela stejné hodnoty. Záměna měřicího přístroje může zapříčinit horší porovnatelnost studovaných MR kapalin. V případě dvou měřících zařízení nelze přesně určit rozsah odchylky, navíc v závislosti na rozsahu viskozity a meze toku měřených suspenzí.

#### 4.5.2 Metoda vyhodnocení

Toková křivka naměřených MR kapalin je popsána podle Bingham-plastického modelu, který představuje zjednodušený model pro viskoplastické materiály a je běžně používán pro popis tokových křivek MR kapalin [53].

$$\tau = \tau_y + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad 4-1$$

Kde je:

$\tau$  [kPa] smykové napětí

$\tau_y$  [Pa] mez toku

$\mu$  [Pa·s] dynamická viskozita (dále jen viskozita)

$\dot{\gamma}$  [s<sup>-1</sup>] smykový spád

Toková křivka podle Bingham-plastického modelu je určena z hodnot smykového napětí naměřených za konstantních smykových spádů 400 s<sup>-1</sup> a 800 s<sup>-1</sup>, při kterých dochází k úplnému tečení kapaliny.

Dále se měřila skutečná toková křivka v rozmezí smykového spádu 0,01-1000 s<sup>-1</sup> s logaritmickým zvyšováním po dobu 40 s. Takové měření se neprovedlo pro všechny vzorky MR kapalin a slouží pouze pro porovnání se zjednodušeným modelem.

## 5 VÝSLEDKY

V této kapitole jsou prezentovány všechny výsledky z měření, které jsou v rámci této práce provedeny. Jsou zde ukázány výsledky sedimentačních testů vybraných aditiv a vliv polymerizovaných částic na sedimentační stabilitu MR kapalin. Vliv aditiv se zjišťuje podle změny rychlosti sedimentace. Pro aditivum CLAYTONE 40 jsou ukázány výsledky sedimentačních testů a tokových křivek.

Podkapitoly jsou rozděleny podle aditiv, na která jsou měření zaměřena, a polymerizovaných částic. Pro přehlednost a zestručnění jsou v samostatné podkapitole zahrnuta všechna aditiva, pro která se nezaznamenalo zvýšení sedimentační stability MR kapalin.

### 5.1 Aditiva neovlivňující sedimentační stabilitu MR kapalin

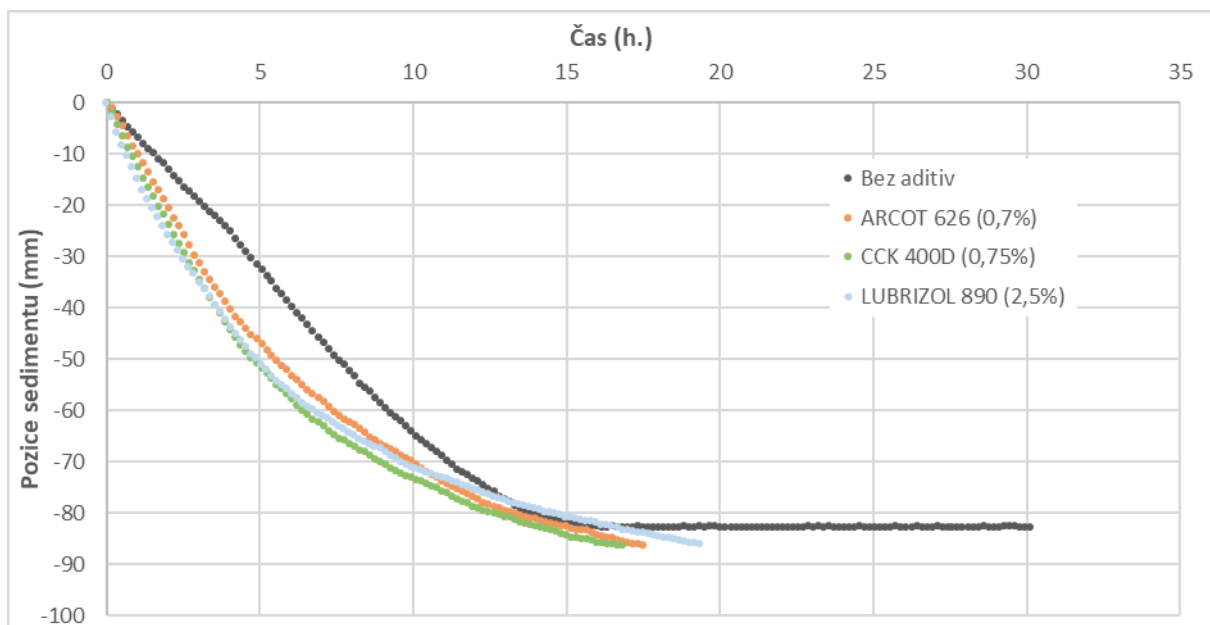
Aditiva, uvedena v Tab. 5-1, slouží jako disperzanty pro zabránění shlukování částic. Pro každé aditivum jsou v rozmezí doporučené koncentrace vytvořeny čtyři vzorky MR kapaliny.

Tab. 5-1 Použité koncentrace aditiva LUBRIZOL 860, ARCOT 626 a CCK 400D pro sedimentační testy.

Název aditiva	Koncentrace [hm.%]
LUBRIZOL 890	1,25; 2,5; 3,75; 5
ARCOT 626	0,1; 0,4; 0,7; 1; 5
CCK 400D	0,25; 0,5; 0,75; 1; 4

Hladina sedimentujících částic je v těchto měřeních zaznamenána každých 10 minut. Obr. 5-1 představuje graf s nejlépe dosaženými výsledky rychlosti sedimentace pro jednotlivá aditiva. Změna v rychlosti sedimentace je ovšem zanedbatelná a aditiva nezpůsobují významnou změnu v rychlosti sedimentace. Dosažené výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 5-2.

Naopak ukazuje se zvýšení rychlosti sedimentace v porovnání se vzorkem neobsahující žádné aditivum. Zvýšená rychlost souvisí s tvarem sedimentační křivky. Průběh sedimentujících částic zde není lineární, ale dochází k pravidelnému snížení pohybu částic.



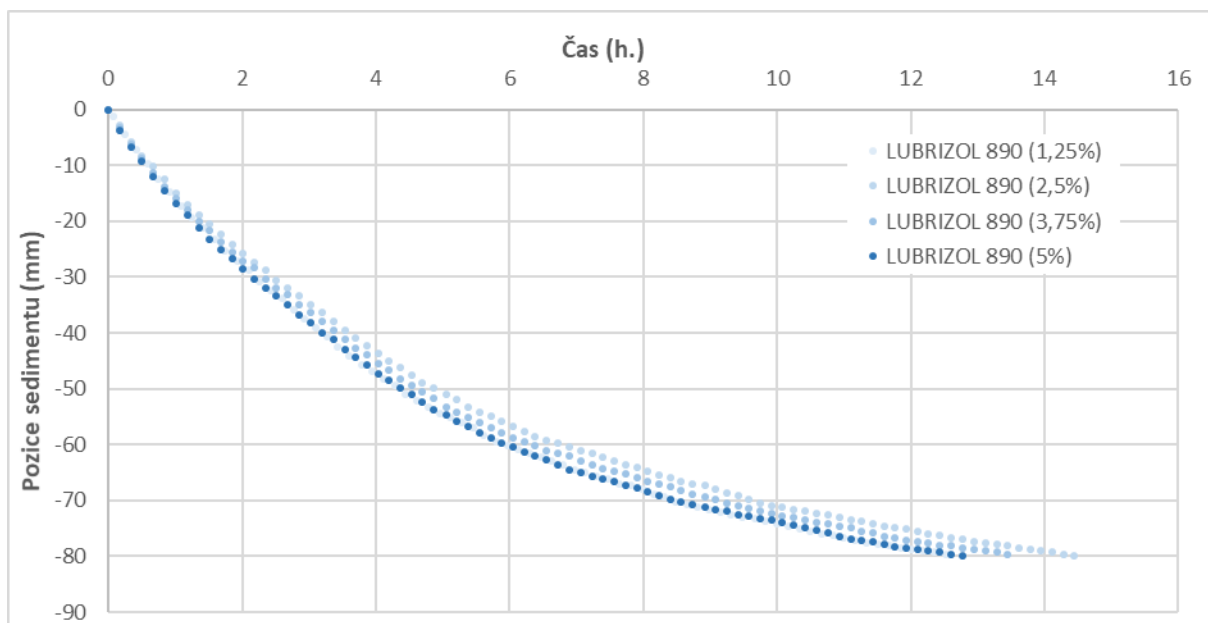
Obr. 5-1 Sedimentační testy aditiva LUBRIZOL 890, ARCOT 626 a CCK 400D. Pro tento graf jsou vybrány tři vzorky dosahující nejvyšší rychlosti sedimentace.

Tento jev je ovlivněn druhem použitých částic. Vzorek „Bez aditiv“ je vytvořen s novými částicemi, které nejsou použity v žádné MR kapalině, a tedy neprošly recyklací. Recyklace částic je proces čištění částic od nosné kapaliny s pozdějším sušením v peci, který vede ke znovupoužití částic [1]. Právě vzorky, které obsahují recyklované částice, projevují nelineární průběh sedimentace, jak lze vidět u těchto vzorků.

Tab. 5-2 Výsledky sedimentačních testů a nejvyšší dosažené rychlosti sedimentace pro aditiva LUBRIZOL 860, ARCOT 626 a CCK 400D.

Aditivum	Koncentrace [hm.%]	Rychlost sedimentace [mm/h]
Bez aditiv	-	6,46
ARCOT 626	0,7	10,31
CCK 400D	0,75	12,12
LUBRIZOL 890	2,5	13,5

Recyklované částice sice snižují rychlost sedimentace a mění charakter sedimentační křivky, ale porovnatelnost všech vzorků s těmito částicemi je stále vyhovující. Vzorky jsou vytvořeny z jedné MR kapaliny, v níž se pouze zvyšuje koncentrace daného aditiva. V případě účinku aditiva se projeví změna alespoň mezi vzorky pro jednotlivá aditiva. Výrazná změna nenastává v žádném ze vzorků, jak lze vidět na vzorcích pro aditivum LUBRIZOL 890 (Obr. 5-2).

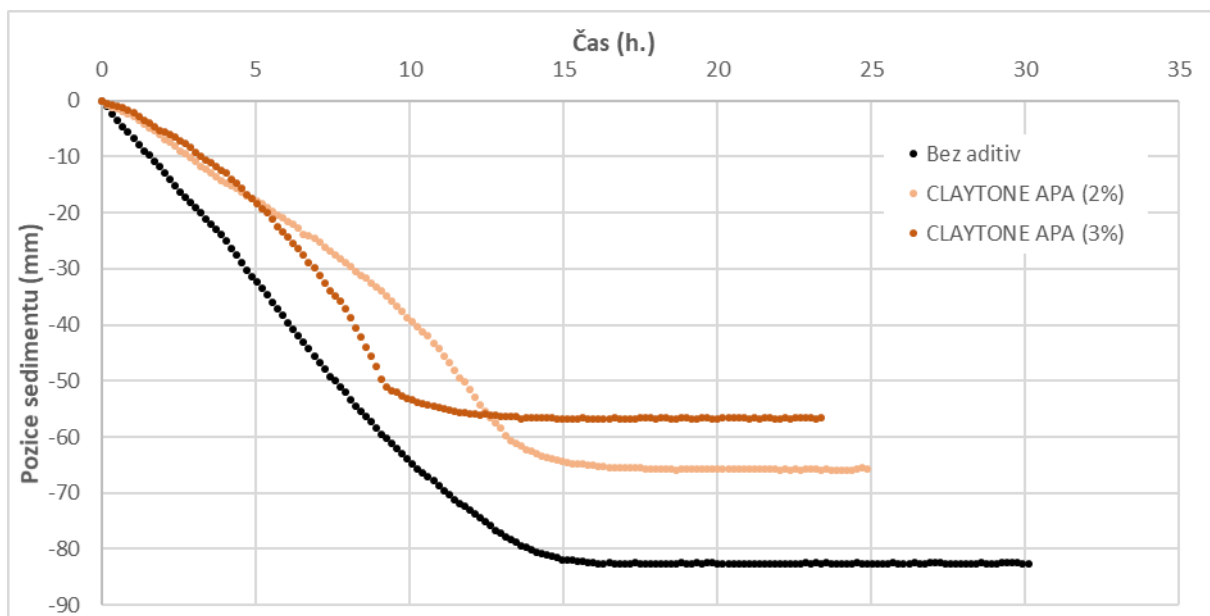


Obr. 5-2 Sedimentační testy pro všechny použité koncentrace aditiva LUBRIZOL 890.

Podobně jsou na tom aditiva ARCOT 626 a CCK 400D – počáteční rychlost je téměř shodná pro všechny vzorky s větším rozptylem v pokročilé části sedimentaci. Změna průběhu sedimentace je sice viditelná, ale natolik nevýrazná, že může být způsobena i ztrátou částic ve vzorku vlivem manipulace a přípravy MR kapaliny.

## 5.2 Aditivum CLAYTONE APA

Aditivum CLAYTONE APA je testováno pro koncentrace 0,5 hm%, 2 hm.% a 3 hm.%. Záznam sedimentujících částic je proveden každých 10 minut. Výsledný graf zobrazující sedimentační křivky je na Obr. 5-3 a výsledky v Tab. 5-3.



Obr. 5-3 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE APA.

Dosažené výsledky prokazují účinnost aditiva s výrazným zvýšením disperze usazených částic. Pouze pro nejnižší koncentraci aditiva 0,5 hm.% není zaznamenána žádná změna a sedimentační křivka tudíž není v grafu zobrazena. Změna v rychlosti sedimentace však není adekvátně snížena a ukazuje se nezávislost disperze usazených částic na rychlosti sedimentace. V počátku sedimentační křivky je sice dosaženo nízké rychlosti sedimentace, ale průběh sedimentace ukazuje zrychlení a v krátké době utvoření ustáleného sedimentu.

Tab. 5-3 Výsledky sedimentačních testů (rychlost sedimentace a pozice sedimentu) pro aditivum CLAYTONE APA.

Aditivum	Koncentrace [hm.%]	Rychlost sedimentace [mm/h]	Pozice sedimentu [mm]
Bez aditiv	-	6,46	-82,5
CLAYTONE APA	2	3	-65,8
CLAYTONE APA	3	2,6	-56,7

V počátku sedimentace je pro koncentraci aditiva 2 hm.% rychlost sedimentace snížena o 53,6 %. Strmý a nelineární tvar křivky napovídá o vyšší rychlosti sedimentace pro celkový průběh sedimentace. Pro stejný vzorek je dosaženo zvýšení pozice hladiny (disperze) sedimentu o 19,9 % (relativně k výšce sedimentu vzorku Bez aditiv). Vzorek s koncentrací aditiva 3 hm.% dosahuje snížení rychlosti o 59,8 % a zvýšení disperze sedimentu o 30,7 %. Rychlost sedimentace se projevuje se stejným nelineárním průběhem. Dokonce je sediment utvořen o 5 hodin dříve než vzorek s nižší koncentrací aditiva.

Použití aditiva CLAYTONE APA prokazuje zvýšení sedimentační stability ve smyslu zvýšení disperze usazených částic.

## 5.3 Aditivum CLAYTONE 40

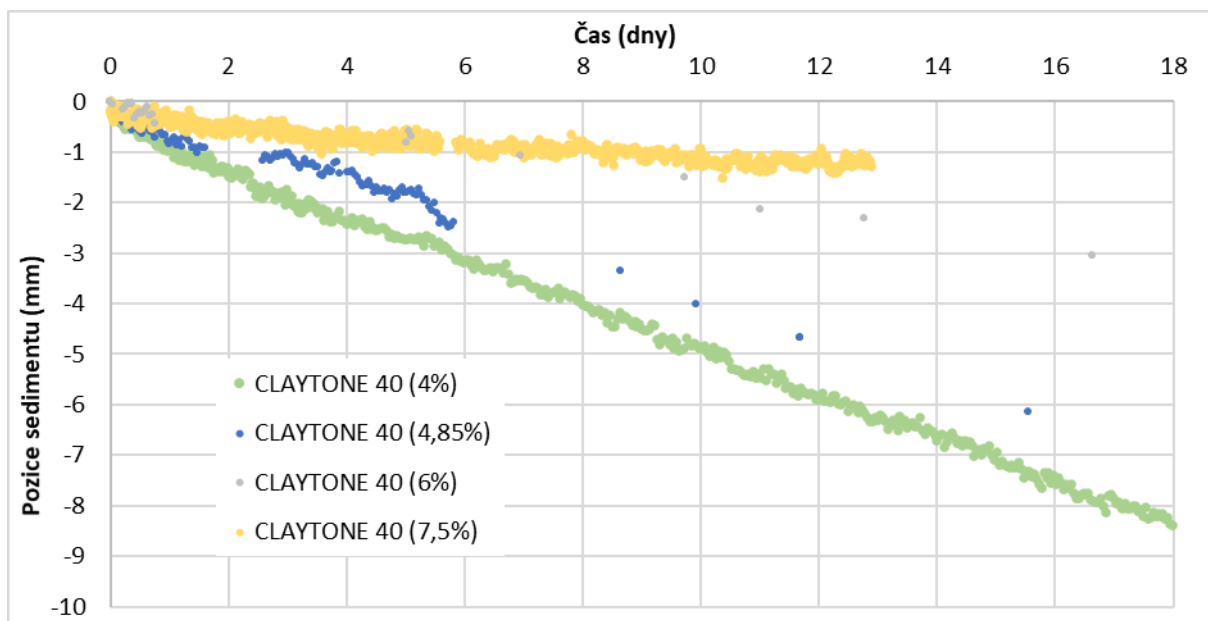
Zde jsou prezentovány výsledky sedimentačních testů pro aditivum CLAYTONE 40, včetně naměřených tokových křivek vzorků MR kapalin. Aditivum CLAYTONE 40 je do velké míry podobné s předchozím aditivem a společně spadají do skupiny aditiv značky CLAYTONE od firmy BYK. Dostupné složení těchto aditiv je totožné, liší se však v aktivaci.

Pro rozsáhlejší testování aditiva jsou výsledky rozděleny v závislosti na použité nosné kapalině a velikosti částic. První část se zabývá nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32 (shodné s ostatními prezentovanými vzorky), druhá pouze olejem OL-J3, který má nižší viskozitu (7,5 mPa·s při 20 °C [1]). Viskozita směsi olejů OL-J3 a OL-J32 je 13 mPa·s (při 20 °C). Alternativní nosná kapalina tvořená olejem OL-J3 je použita pouze pro aditivum CLAYTONE 40.

### 5.3.1 MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32

Pro tyto sedimentační testy je použita koncentrace aditiva 4 hm.%, 4,85 hm.%, 6 hm.% a 7,5 hm.% společně s aktivátorem (propylen karbonát v poměru 95:5 s vodou).

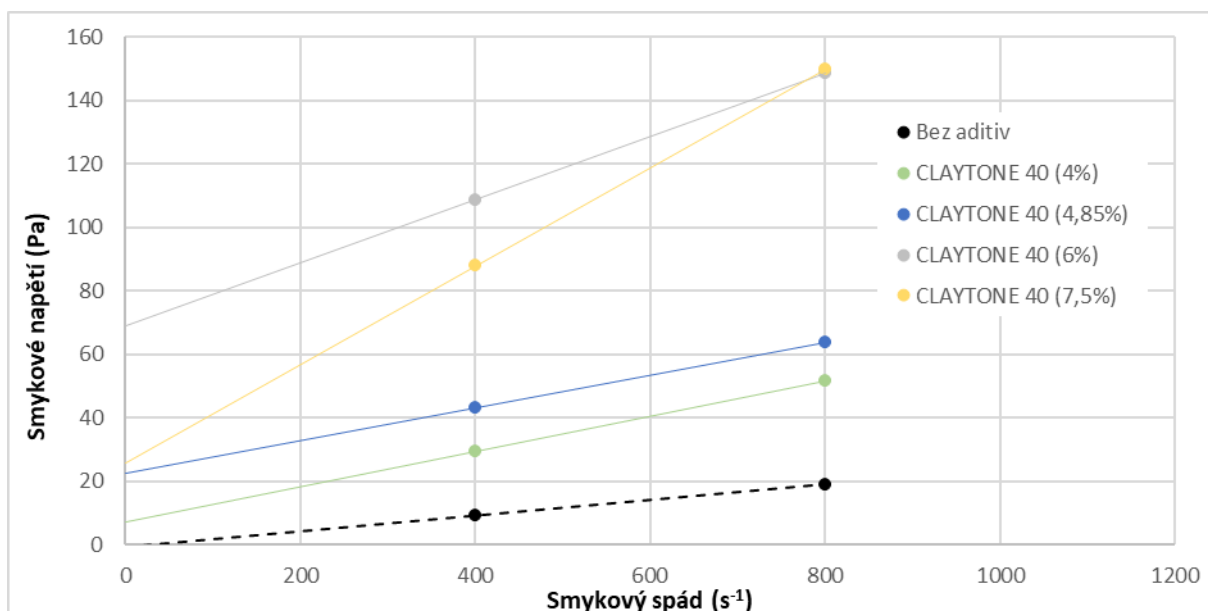
Záznam z měření všech vzorků je uveden na Obr. 5-4 a výsledky znázorňuje Tab. 5-4. Účinnost aditiva (vlivu na MR kapalinu) je velmi výrazná. Dochází ke zvýšení viskozity MR kapaliny, ale také se projevuje vlastnost tixotropie, která je vizuálně snadno pozorovatelná. V rámci jednoho měření jsou v grafu mezi záznamovými body pozorovatelné různé časové rozestupy. Dlouhodobé testy nemohou být z časové náročnosti provedeny postupně, proto jsou vzorky vyměňovány na měřícím zařízení v průběhu měření.



Obr. 5-4 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40. Pro lepší znázornění jsou upraveny osy spolu s jednotkou času na ose x. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Rychlost sedimentace je značně snížena. Pro porovnání, vzorek „Bez aditiv“ utvořil ustálený sediment za 16 hodin a 30 minut na pozici -82,5 mm. Z časové náročnosti měření MR kapalin s tak vysokou sedimentační stabilitou nebylo možné naměřit pozici sedimentu.

Vlivem výrazného snížení rychlosti sedimentace a změny vlastností MR kapalin je účinek aditiva zkoumán podrobněji. Pro použité vzorky je změřena toková křivka, zjištěna viskozita a mez toku (Obr. 5-5). Výsledky těchto měření jsou uvedeny v Tab. 5-4.

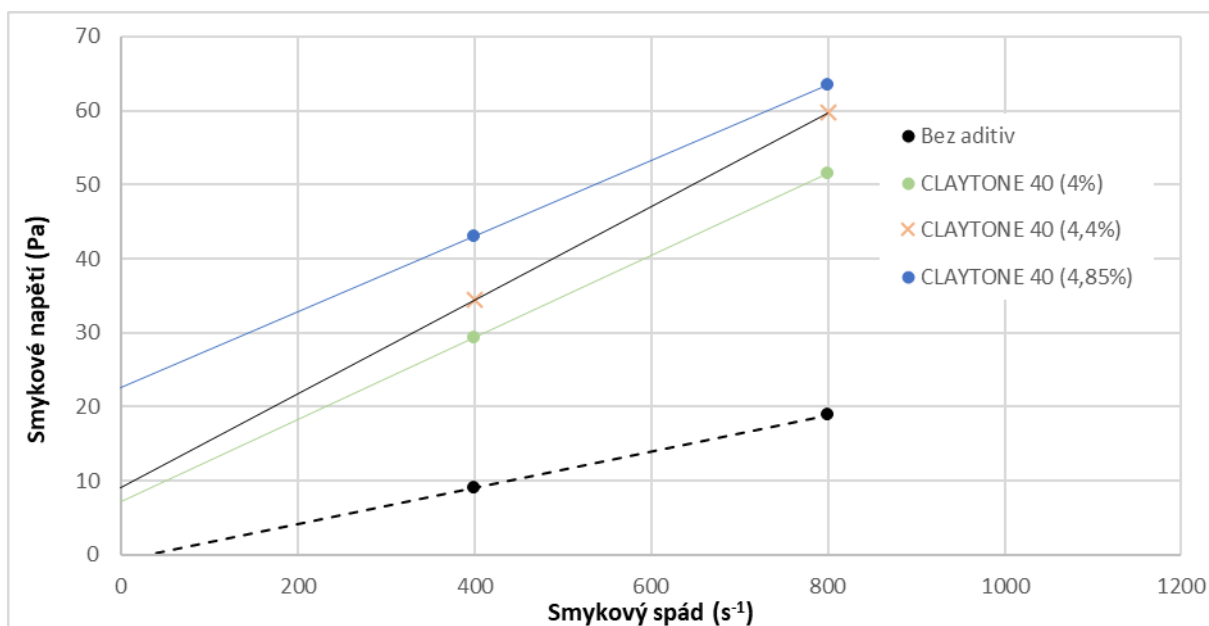


Obr. 5-5 Tokové křivky vzorků MR kapalin použitých pro sedimentační testy. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Rychlost sedimentace se pro vzorek s koncentrací 4 hm.% snižuje o 99,7 % a pro vzorek s koncentrací 7,5 hm.% o 99,93 %. Zatímco se rychlost sedimentace v rozsahu koncentrace aditiva výrazně nemění, rozdíly ve viskozitě a meze toku jsou mezi vzorky přibližně dvojnásobné (kromě viskozity pro vzorek s koncentrací 4,85 hm.%).

Změna viskozity a meze toku je mezi jednotlivými vzorky výrazná. Pravidelnému nárůstu těchto hodnot se vyhýbá pouze mez toku pro koncentraci aditiva 7,5 hm.%. Vzorek s tak vysokou koncentrací aditiva ztrácí schopnost tečení, a to i po mírném rozmíchání, což není běžné pro vzorky s nižší koncentrací aditiva.

Změřila se navíc toková křivka vzorku o malém objemu s koncentrací aditiva 4,4 hm.% (Obr. 5-6).



Obr. 5-6 Toková křivka vzorků MR kapalin s aditivem (CLAYTONE 40) o koncentraci 4,4 hm.%. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

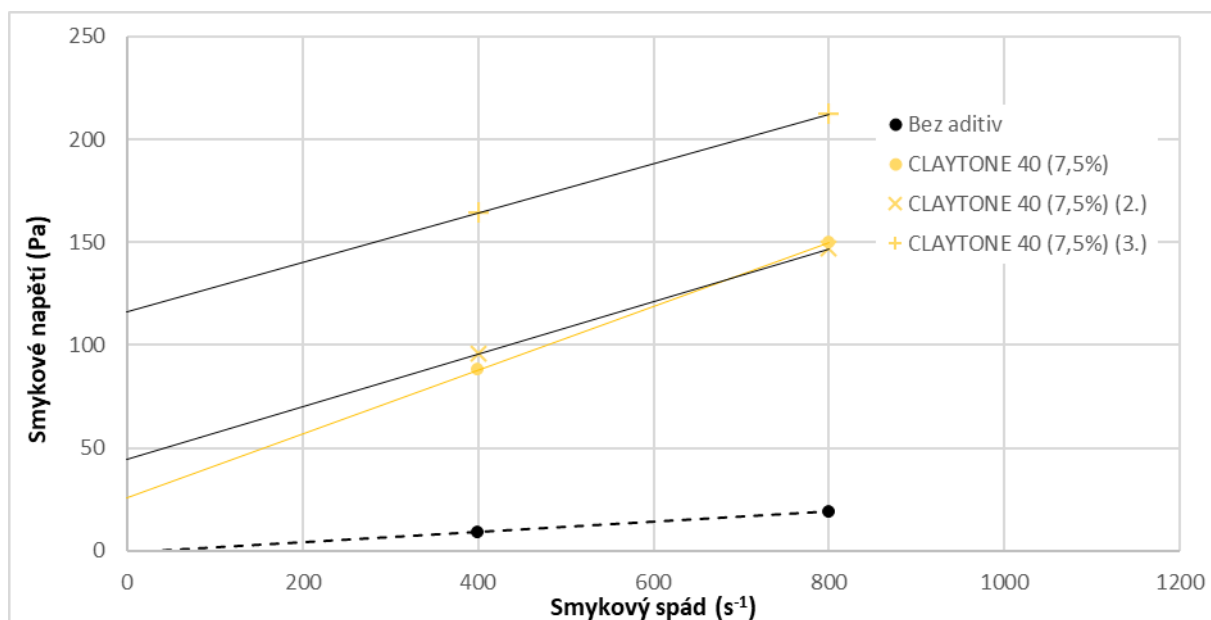
V tomto případě (vzorek s aditivem o koncentraci 4,4 hm.%) není zaznamenáno výrazné zvýšení meze toku, pouze viskozity. Naměřená hodnota viskozity je 63,2 mPa·s a mez toku 9,1 Pa. Oproti vzorku s koncentrací aditiva 4 hm.% (viz tabulka níže) došlo ke zvýšení viskozity o 7,7 mPa·s a meze toku o 1,9 Pa. Takový trend je podobný vzorku s aditivem o koncentraci 7,5 hm.%, pro který se také naměřila výrazná viskozita a velmi nízká mez toku.



Tab. 5-4 Výsledky sedimentačních testů pro vzorky MR kapalin obsahující aditivum CLAYTONE 40 a hodnoty jejich tokových křivek. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Aditivum	Koncentrace [hm.%]	Rychlost sedimentace [mm/h]	Plastická viskozita [mPa·s]	Mez toku [Pa]
Bez aditiv	-	6,46	24,6	-0,8
CLAYTONE 40	4	0,0189	55,5	7,2
CLAYTONE 40	4,85	0,013	51,2	22,6
CLAYTONE 40	6	0,0056	99,5	68,8
CLAYTONE 40	7,5	0,0043	155,2	25,7

Měření jiných MR kapalin o stejné koncentraci aditiva (7,5 hm.%) ukazuje značný rozptyl hodnot (Obr. 5-7). Výsledky z měření tokových křivek jsou pro tuto koncentraci aditiva uvedeny v Tab. 5-6. MR kapaliny s označením (2.) a (3.) jsou namíchány pouze v malém množství (30 ml) pro měření tokových křivek.



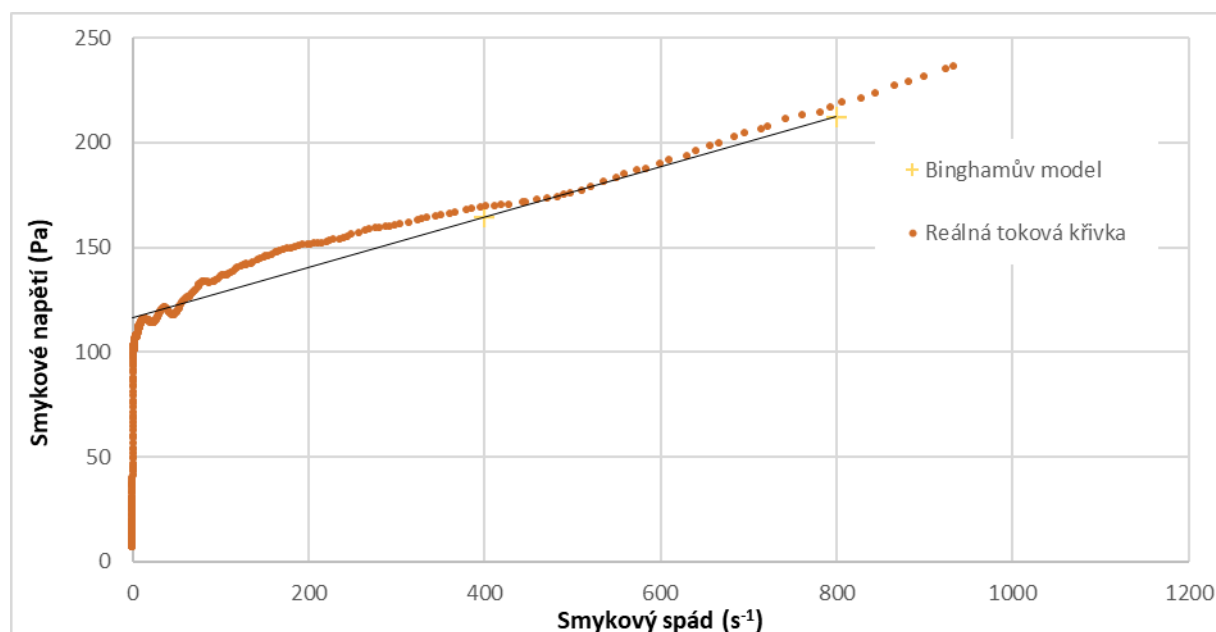
Obr. 5-7 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací aditiva (CLAYTONE 40) 7,5 hm.%. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Na Obr. 5-7 lze vidět velký rozsah hodnot tokových křivek v případě vysoké koncentrace aditiva. MR kapalina, která byla změřena na sedimentační stabilitu, ukazuje nejvyšší naměřenou viskozitu 155,2 mPa·s a nejnižší naměřenou mez toku 25,7 Pa. Rozdílné hodnoty jsou naměřeny pro MR kapalinu s označením (3.), s viskozitou 119,9 mPa·s a mezí toku 116,4 Pa. MR kapaliny s označením (2.) a (3.) jsou namíchány pouze v malém množství pro měření tokových křivek.

Tab. 5-5 Hodnoty tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 (7,5%) včetně dvou jiných MR kapalin o stejné koncentraci. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Vzorek MR kapaliny	Rychlost sedimentace [mm/h]	Plastická viskozita [mPa·s]	Mez toku [Pa]
CLAYTONE 40 (7,5%)	0,0043	155,2	25,7
CLAYTONE 40 (7,5%) (2.)	-	128,4	44,3
CLAYTONE 40 (7,5%) (3.)	-	119,9	116,4

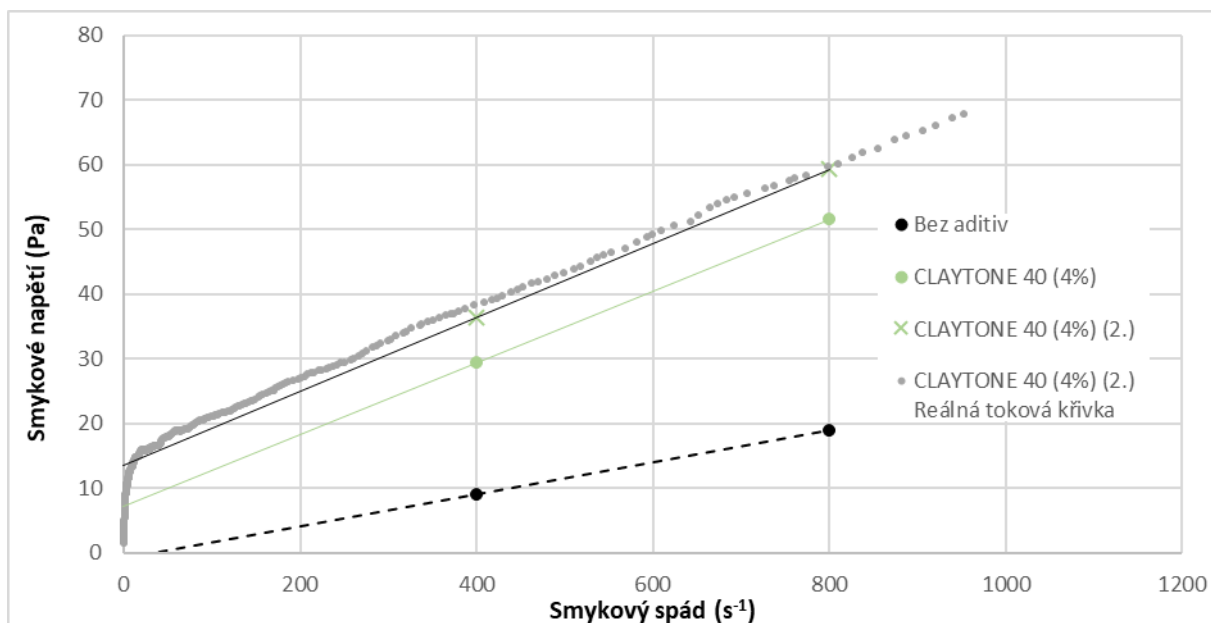
V případě měření vzorku s označením (3.) je navíc změřena toková křivka s logaritmickým navýšením smykového spádu v rozsahu 0,01-1000 s<sup>-1</sup>. Zároveň je ukázáno porovnání s Bingham-plastickým modelem pro tuto MR kapalinu (Obr. 5-8).



Obr. 5-8 Reálná toková křivka s Bingham-plastickým modelem pro vzorek MR kapaliny „CLAYTONE 40 (7,5%) (3.)“. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

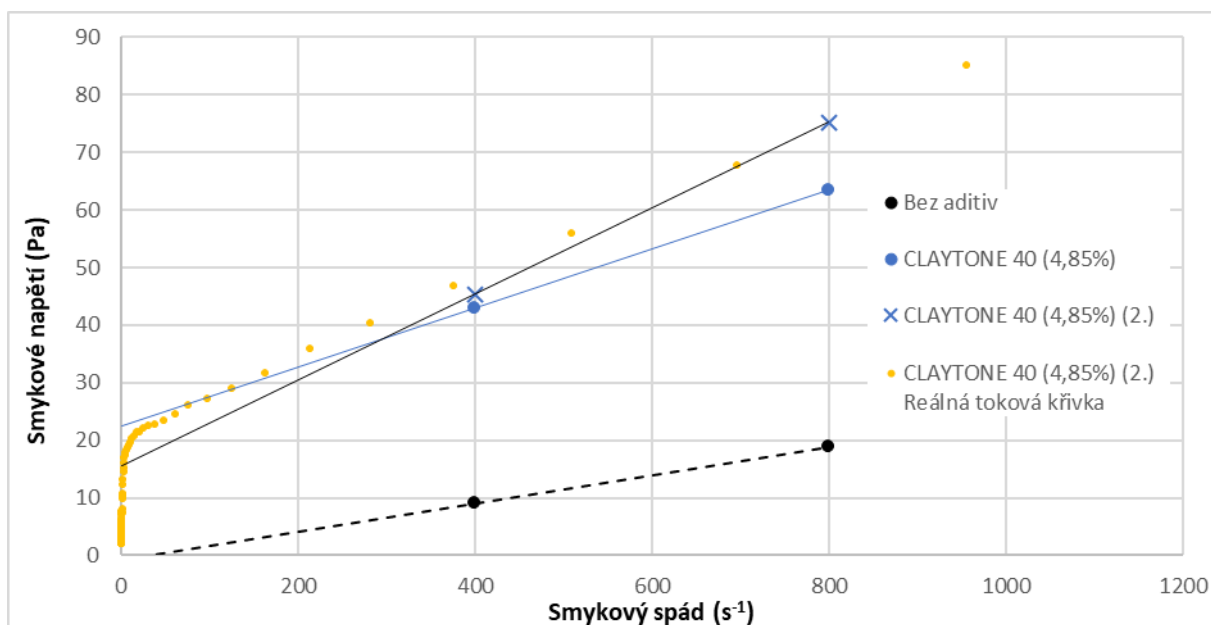
Plastická část reálné tokové křivky se vyznačuje nelinearitou a nedokonalým tečením MR kapaliny. Může to být způsobeno vysokou viskozitou nebo příliš krátkou dobou měření, tedy příliš velkým zrychlením smykového spádu. Mez toku odvozená z Bingham-plastického modelu se protíná s bodem statické meze toku reálné tokové křivky.

Obdobné měření tokových křivek je opakováno pro vzorky MR kapalin s koncentrací aditiva 4 hm.% (Obr. 5-9), 4,85 hm.% (Obr. 5-10) a 6 hm.% (Obr. 5-11).



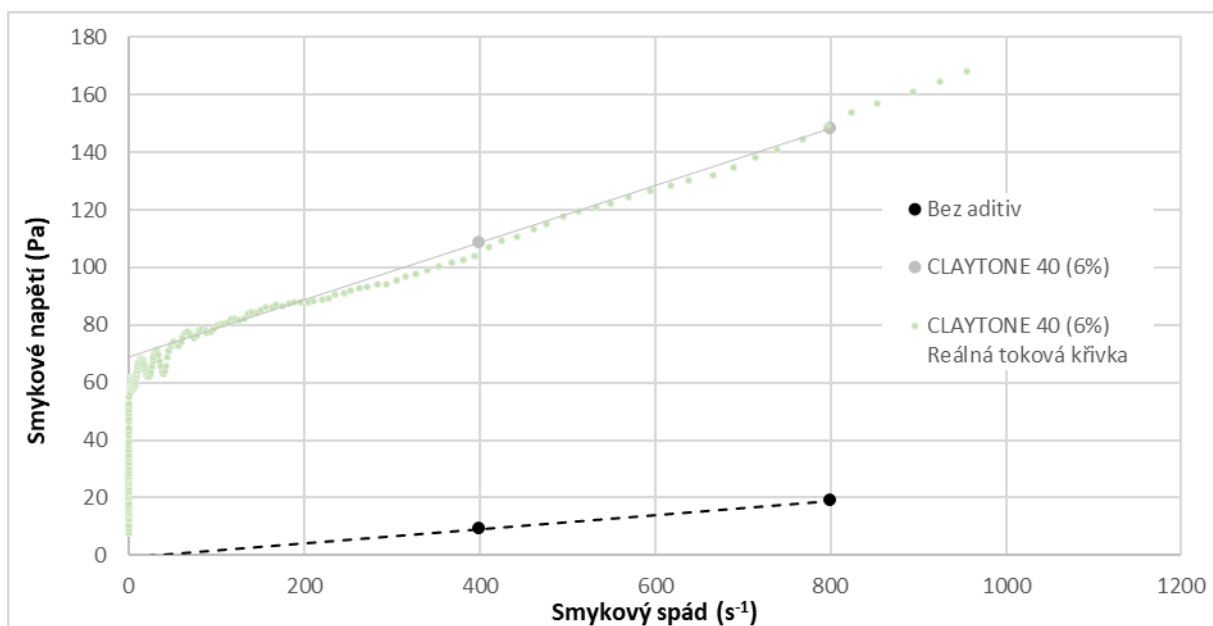
Obr. 5-9 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací aditiva (CLAYTONE 40) 4 hm.% včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Mez toku jiné MR kapaliny o stejném složení (koncentrace aditiva 4 hm.%) se neshoduje s mezí toku první MR kapaliny (Obr. 5-9). Viskozita zůstala prakticky stejná (55,5 mPa·s pro první MR kapalinu, 57,1 mPa·s pro druhou MR kapalinu). Ovšem mez toku se zvýšila v případě druhé MR kapaliny z hodnoty 7,5 Pa na 13,6 Pa. Reálná toková křivka se shoduje s Bingham-plastickým modelem, mírně se však rozchází v bodě smykového spádu  $400 \text{ s}^{-1}$  o 1,7 Pa.



Obr. 5-10 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací 4,85 hm.% aditiva CLAYTONE 40 včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Druhá MR kapalina pro vzorek s koncentrací aditiva 4,85 hm.% (Obr. 5-10) dosahuje viskozity 74,5 mPa·s a meze toku 15,6 Pa. První vzorek MR kapaliny, pro kterou je změřena rychlost sedimentace, dosahuje viskozity 51,2 mPa·s a meze toku 22,6 Pa. Další vzorky stejného složení vykazují sníženou viskozitu a sníženou mez toku.



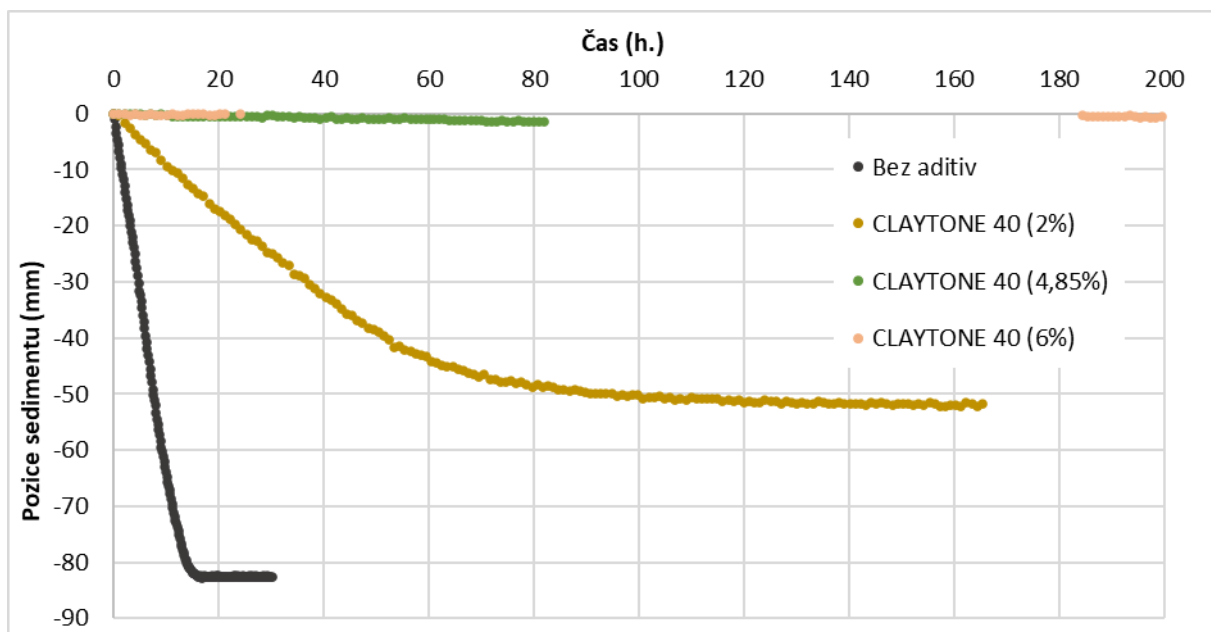
Obr. 5-11 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací 6 hm.% aditiva CLAYTONE 40 včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

Pro vzorek s koncentrací aditiva 6 hm.% nejsou vytvořeny další vzorky stejného složení. Toková křivka je podobná zjednodušenému Bingham-plastickému modelu.

### 5.3.2 MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou olejem OL-J3

Další série měření se od předchozích měření liší v použité nosné kapalině. Složení MR kapaliny zůstává totožné – částice OM (velikost částic 3,9-5,2  $\mu\text{m}$ ), aditivum (CLAYTONE 40), aktivátor (propylen karbonát s vodou v poměru 95:5 v koncentraci 40 hm.% vůči aditivu). Nyní jsou prezentovány vzorky MR kapalin, které mají jako nosnou kapalinu pouze olej OL-J3 s viskozitou pouze 1 mPa·s (při 20 °C) [1].

Sedimentační testy jsou provedeny pro koncentrace aditiva 2 hm.%, 4,85 hm.% a 6 hm.% (Obr. 5-12). Opět je zde zřejmé velmi výrazné snížení rychlosti sedimentace pro vyšší koncentrace aditiva (od koncentrace 4,85 hm.%). V případě koncentrace 2 hm.% je dosaženo takové sedimentační stability, že je možné jednoznačně určit pozici hladiny ustáleného sedimentu. Výsledky sedimentačních testů jsou vypsány v Tab. 5-6.



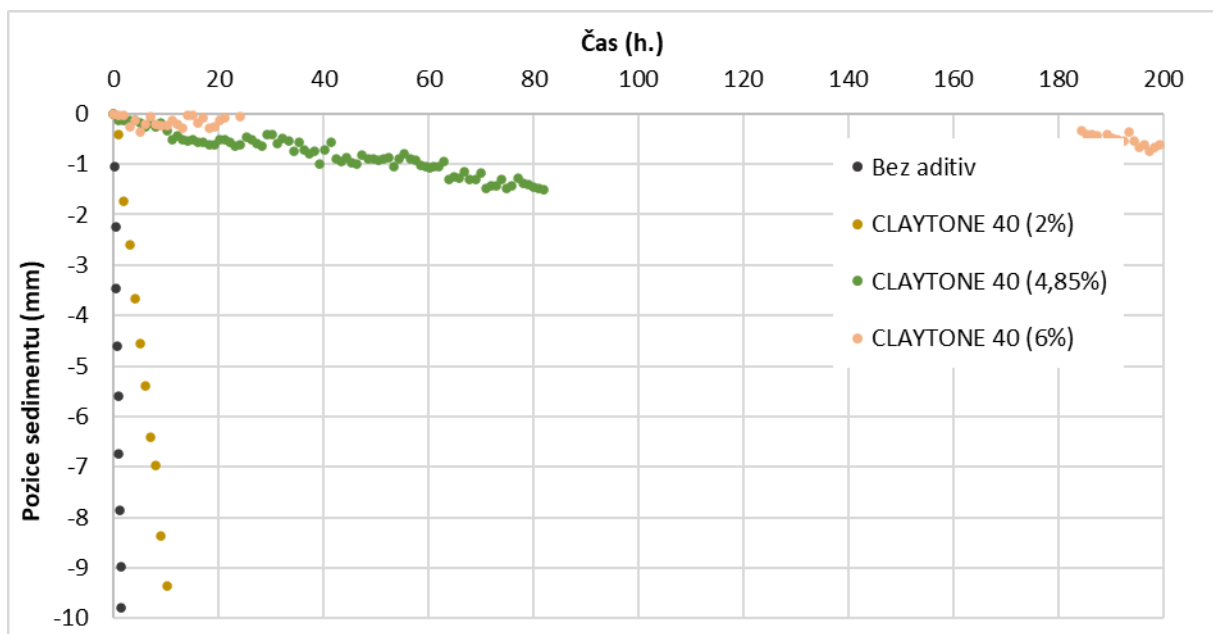
Obr. 5-12 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3, pouze vzorek MR kapaliny „Bez aditiv“ je vytvořen s nosnou kapalinou směsí OL-J3 a OL-J32.

Nutno zdůraznit, že vzorek MR kapaliny „Bez aditiv“ je stejný vzorek, který je prezentovaný v předchozí části. Obsahuje tedy rozdílnou nosnou kapalinu tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32, což dává MR kapalině vyšší viskozitu. Účinek aditiva se projevuje také pro následující vzorky MR kapalin (tvořené pouze olejem OL-J3 jako nosná kapalina).

Tab. 5-6 Výsledky sedimentačních testů pro aditivum CLAYTONE 40 s nosnou kapalinou tvořenou olejem OL-J3.

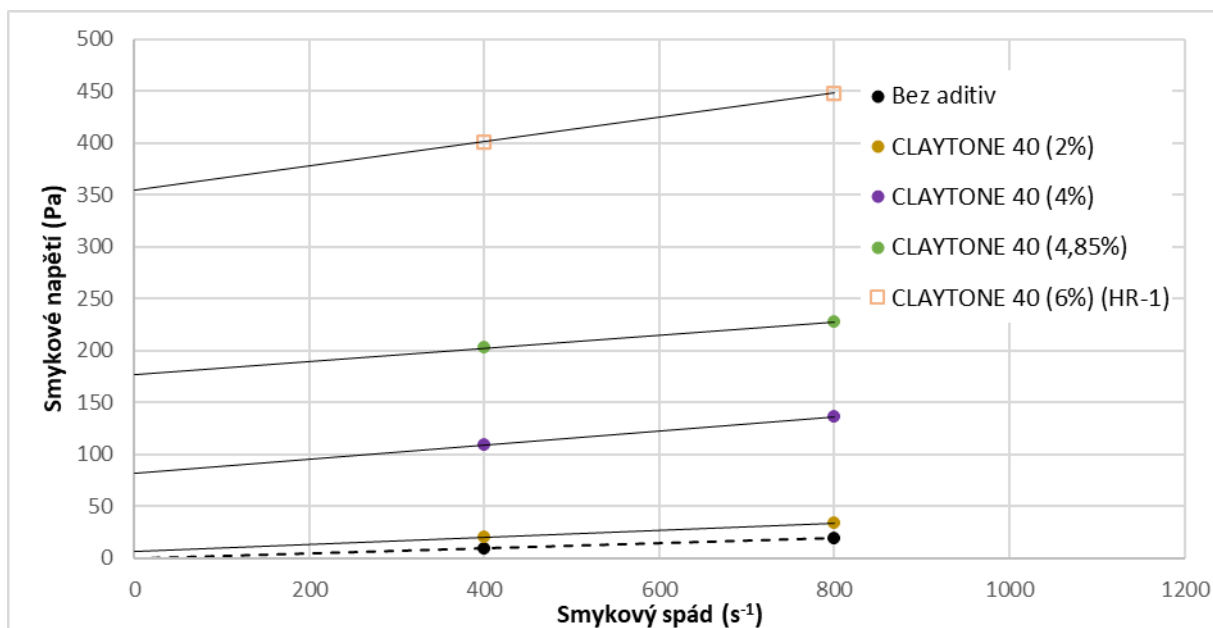
Aditivum	Koncentrace [hm.%]	Rychlost sedimentace [mm/h]	Pozice sedimentu [mm]
Bez aditiv	-	6,46	-82,5
CLAYTONE 40	2	0,887	-52
CLAYTONE 40	4	0,095	-
CLAYTONE 40	4,85	0,0158	-
CLAYTONE 40	6	0,0025	-

Na Obr. 5-13 je zobrazení stejného grafu jako na Obr. 5-12, pouze s upraveným rozsahem osy y pro lepší přehlednost záznamu sedimentačního měření vysoce stabilních vzorků MR kapalin.



Obr. 5-13 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40. Pro lepší znázornění jsou upraveny osy spolu s jednotkou času na ose x. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3.

Vzorek MR kapaliny s koncentrací aditiva 2 hm.% dosahuje nejenom snížení rychlosti sedimentace, také zvýšení pozice hladiny sedimentu o 36,4 % (více než aditivum CLAYTONE APA – 19,9 %). Pro koncentraci aditiva 4 hm.% je rychlost sedimentace snížena o 98,5 % a pro koncentraci 6 hm.% o 99,96 %. Procentuální snížení rychlosti je však vztaženo na vzorek s jiným složením nosné kapaliny a nereprezentuje tedy samotný účinek aditiva. Je zřejmé, že tyto vzorky dosahují většího účinku aditiva než v případě nosné kapaliny tvořené směsí olejů. Pro více viskózní nosnou kapalinu (směs olejů) je dosaženo většího snížení rychlosti sedimentace. Neplatí to pro vyšší koncentraci aditiva. Vzorek s koncentrací aditiva 6 hm.% dosahuje nižší rychlosti sedimentace než vzorek s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů. Tato koncentrace dosahuje nižší rychlosti sedimentace i přesto, že má nosná kapalina výrazně menší viskozitu.



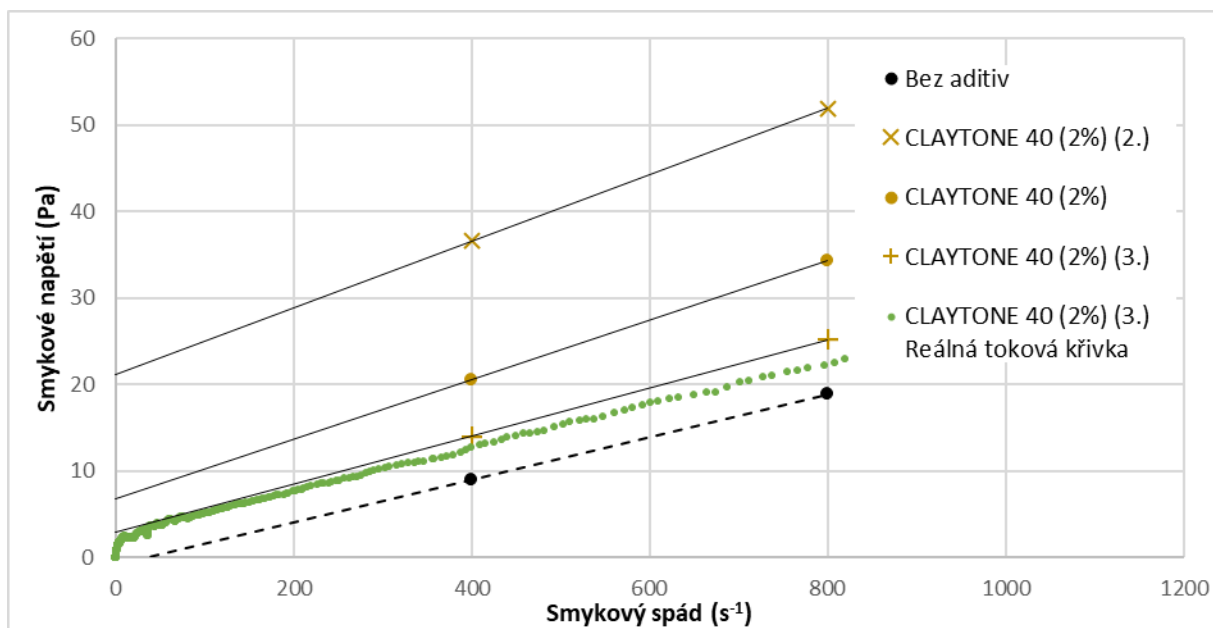
Obr. 5-14 Tokové křivky vzorků MR kapalin použitých pro sedimentační testy. Nosná kapalina je tvořena olejem OL-J3. Vzorek MR kapaliny „Bez aditiv“ je vytvořen se směsí OL-J3 a OL-J32 jako nosná kapalina.

Tokové křivky vzorků MR kapalin, použité na sedimentační testy, ukazují podobný trend jako v případě nosné kapaliny tvořené směsí olejů. Dochází ke zvýšení viskozity a meze toku. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5-7.

Tab. 5-7 Hodnoty tokových křivek a rychlosti sedimentace pro vzorky MR kapalin obsahující aditivum CLAYTONE 40. Nosná kapalina je tvořena olejem OL-J3. Tučně vyznačené hodnoty jsou zjištěny na rotačním reometru HR-1.

Aditivum	Koncentrace [hm.%]	Rychlost sedimentace [mm/h]	Plastická viskozita [mPa·s]	Mez toku [Pa]
Bez aditiv	-	6,46	24,6	-0,8
CLAYTONE 40	2	0,887	34,4	6,8
CLAYTONE 40	4	0,095	68,7	81,3
CLAYTONE 40	4,85	0,0158	62,9	177,3
CLAYTONE 40	6	0,0025	<b>117,7</b>	<b>354,1</b>

Mez toku, pro nejvyšší koncentraci aditiva, dosahuje až 354,1 Pa. Výrazně se navyšuje mez toku za relativně malého zvýšení viskozity v porovnání s hodnotami pro MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou směsí. Pro koncentraci aditiva 2 hm.% je naměřeno více tokových křivek (Obr. 5-15). Hodnoty tokových křivek jsou uvedeny v Tab. 5-8.



Obr. 5-15 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací 2 hm.% aditiva CLAYTONE 40 včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3.

Ukazuje se rozsah viskozity od 27,9 mPa·s do 38,4 mPa·s a větší rozsah pro mez toku od 2,9 Pa do 21,2 Pa. Reálná toková křivka se pro vzorek s označením (3.) podobá Bingham-plastickému modelu. Zde je zvláště patrná shoda meze toku, méně však pro plastickou viskozitu.

Tab. 5-8 Hodnoty tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 (2%) včetně dvou jiných MR kapalin o stejné koncentraci. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3.

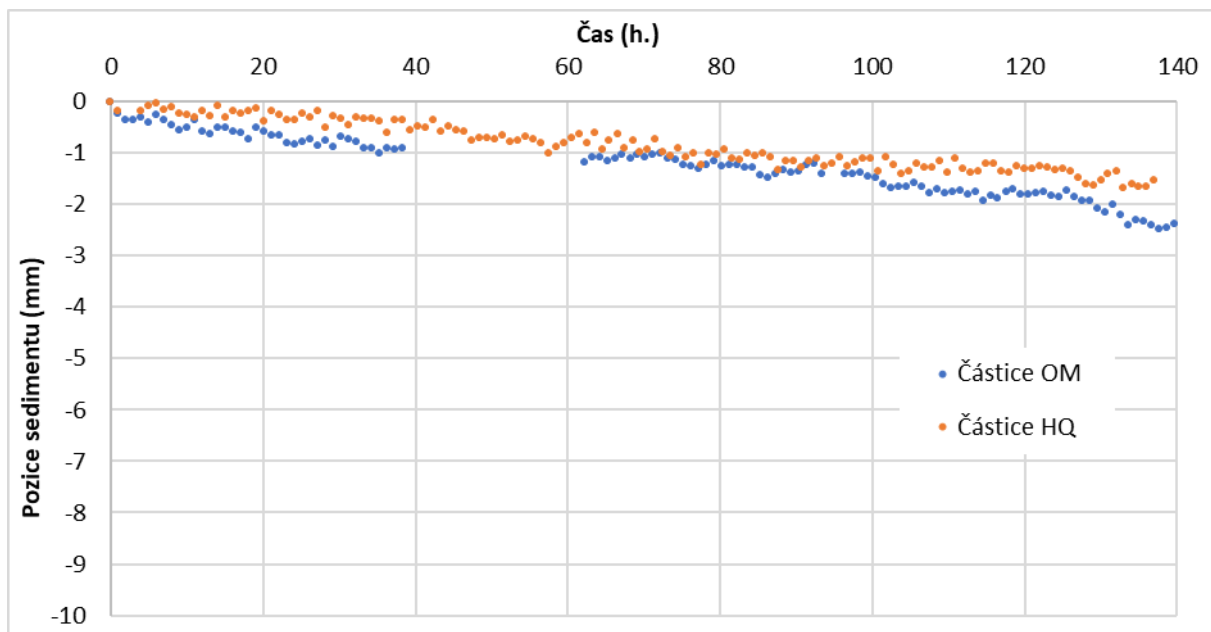
Vzorek MR kapaliny	Rychlost sedimentace [mm/h]	Plastická viskozita [mPa·s]	Mez toku [Pa]
CLAYTONE 40 (2%)	0,887	34,4	6,8
CLAYTONE 40 (2%) (2.)	-	38,4	21,2
CLAYTONE 40 (2%) (3.)	-	27,9	2,9

Účinek aditiva není zcela konstantní, jak napovídají tokové křivky naměřené pro obě nosné kapaliny. Zvláště to platí pro mez toku, pro kterou se zjistil relativně větší rozsah naměřených hodnot oproti viskozitě. Hodnoty viskozity se mezi sebou liší v menší míře.



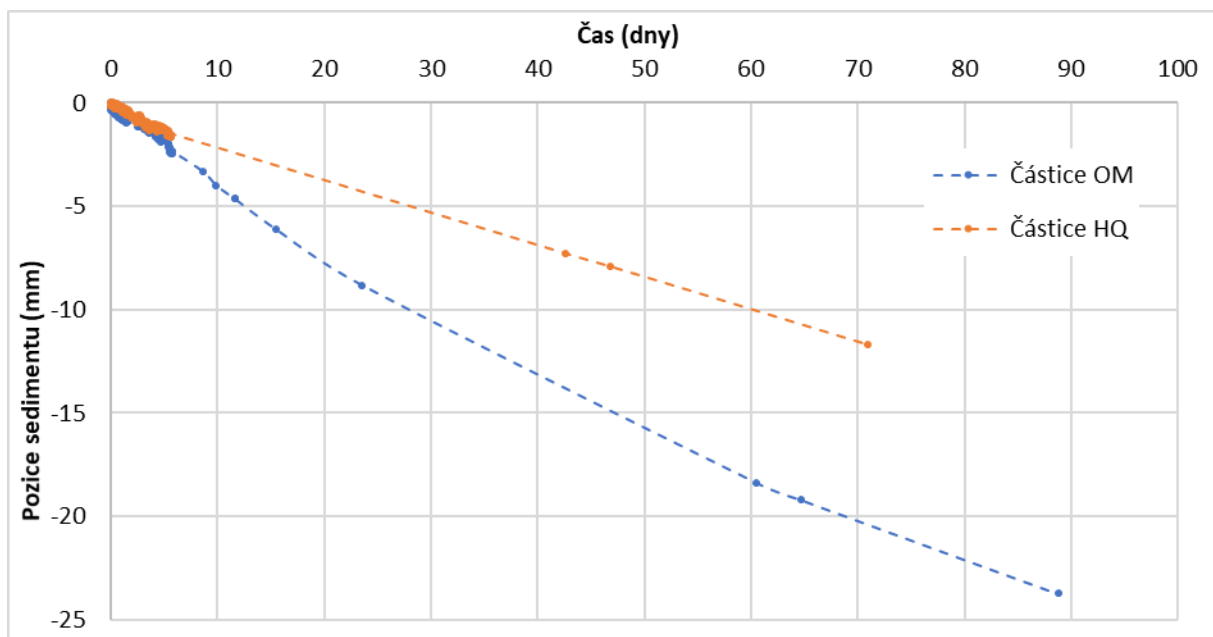
### 5.3.3 MR kapalina s menší velikostí částic

Každý prezentovaný vzorek MR kapaliny obsahuje částice OM (3.9-5.2  $\mu\text{m}$ ). Vliv velikosti částic na sedimentační stabilitu MR kapalin (obsahující aditivum CLAYTONE 40) je popsán v následujícím textu. Na Obr. 5-16 je vidět sedimentační test vzorku s názvem „Částice OM“. Jde o ten samý vzorek, který je ukázán výše a obsahuje aditivum CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.% s částicemi OM v suspenzi s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32. Vzorek „Částice HQ“ je stejného složení, pouze s částicemi HQ (2  $\mu\text{m}$ ).



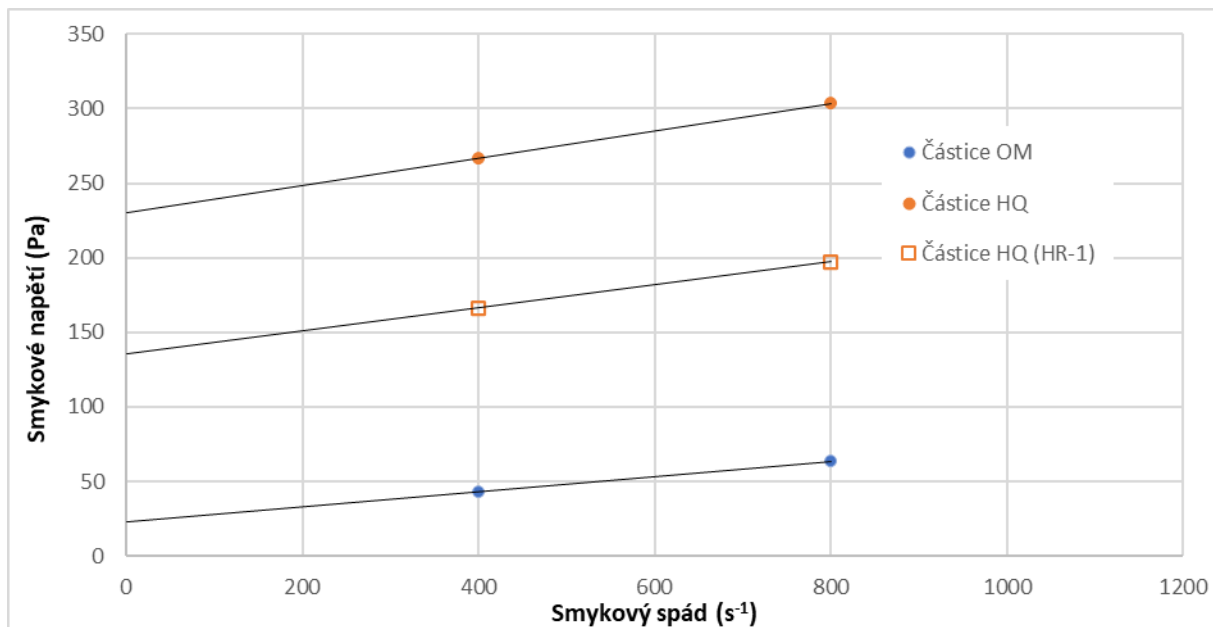
Obr. 5-16 Sedimentační test MR kapaliny s částicemi HQ a aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.% v porovnání s MR kapalinou, která se liší pouze použitými částicemi (OM). Nosná kapalina je tvořena směsí OL-J3 a OL-J32.

Na počátku měření projevuje vzorek s částicemi HQ výrazně pomalejší sedimentaci částic, která se v širším časovém rozmezí pouze zvýrazňuje (Obr. 5-17). Částice HQ sedimentují rychlostí 0,0117 mm/h oproti částicím OM, které sedimentují rychlostí 0,013 mm/h. Záměna částic OM za částice HQ snižuje rychlost sedimentace o 10 %.



Obr. 5-17 Dlouhodobý průběh sedimentačního testu MR kapaliny s částicemi HQ a aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.%. v porovnání s MR kapalinou, která se liší pouze použitými částicemi (OM). Směs OL-J3 a OL-J32 tvoří nosnou kapalinu.

Tokové křivky prezentovaných vzorků jsou ukázány na Obr. 5-18 a jejich hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5-9. Měření poukazuje na mimořádný nárůst meze toku při záměně větších částic za menší. Částice HQ dosahují meze toku 229,9 Pa, ale v případě rotačního reometru HR-1 je naměřeno 135,7 Pa.



Obr. 5-18 Naměřené tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.% a částicemi OM, nebo HQ. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32.

V porovnání se vzorkem obsahující částice OM se v obou případech jedná o značný rozdíl. Viskozita přitom zůstává podobná – 91,8 Pa·s a 77,2 Pa·s reometrem HR-1. Obě hodnoty však přesahují viskozitu pro vzorek s částicemi OM, která je 51,2 Pa·s.

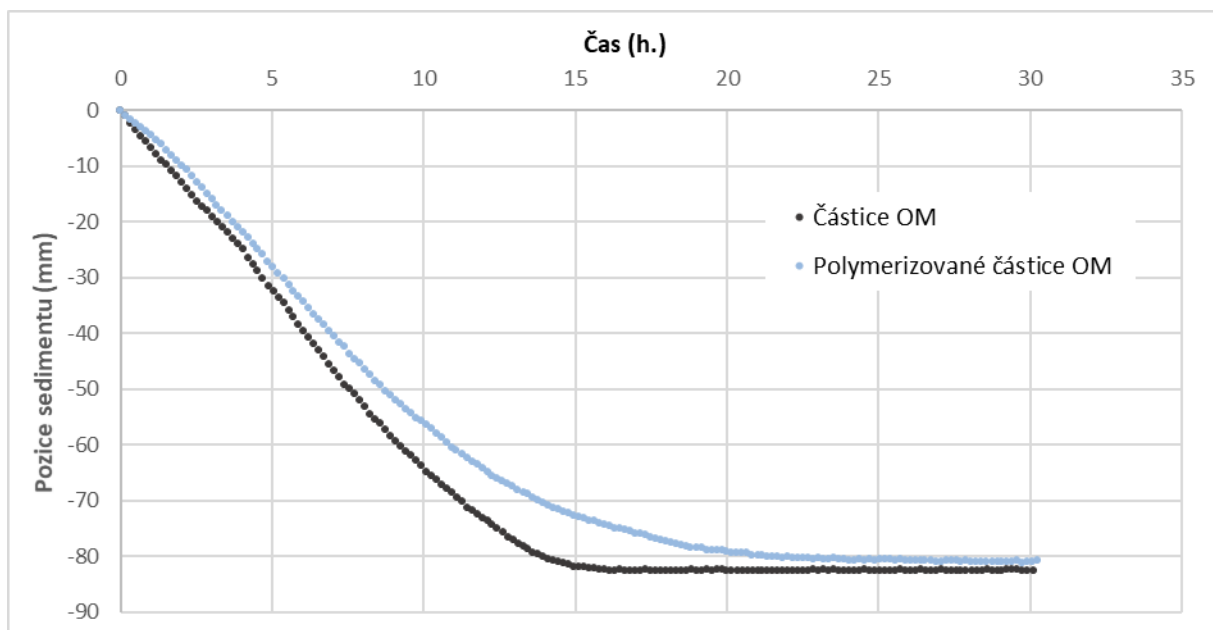
Tab. 5-9 Hodnoty tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.% a částicemi OM, nebo HQ. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. Tučně vyznačené hodnoty byly naměřeny na rotačním reometru HR-1.

Vzorek MR kapaliny	Rychlost sedimentace [mm/h]	Plastická viskozita [mPa·s]	Mez toku [Pa]
Částice OM	0,013	51,2	22,6
Částice HQ	0,0117	91,8	229,9
Částice HQ (HR-1)		<b>77,2</b>	<b>135,7</b>

Hodnoty získané reometrem HR-1 jsou pro viskozitu nižší o 15,9 % a pro mez toku až o 41 %.

## 5.4 Polymerizované částice

Další podstatnou částí diplomové práce je testování vlivu polymerizovaných částic na sedimentační stabilitu MR kapaliny. Nosná kapalina je vytvořena směsí olejů OL-J3 a OL-J32. Sedimentační křivka je znázorněna na Obr. 5-19 a výsledky jsou uvedeny v Tab. 5-10. Vzorek MR kapaliny s neupravenými částicemi (Obr. 5-19, Částice OM) představuje stejný vzorek, jaký je v předchozích podkapitolách nazván „Bez aditiv“.



Obr. 5-19 Sedimentační test MR kapaliny s polymerizovanými částicemi v porovnání s MR kapalinou s neupravenými částicemi.

Dochází k mírnému zpomalení rychlosti sedimentace a samotná sedimentační křivka neprojevuje stálou rychlost v průběhu sedimentace, jako je to v případě neupravených částic. Dochází k pozvolnému zpomalení sedimentace. Takový projev značí ovlivnění interakce mezi jednotlivými částicemi nebo mezi částicemi a nosnou kapalinou.

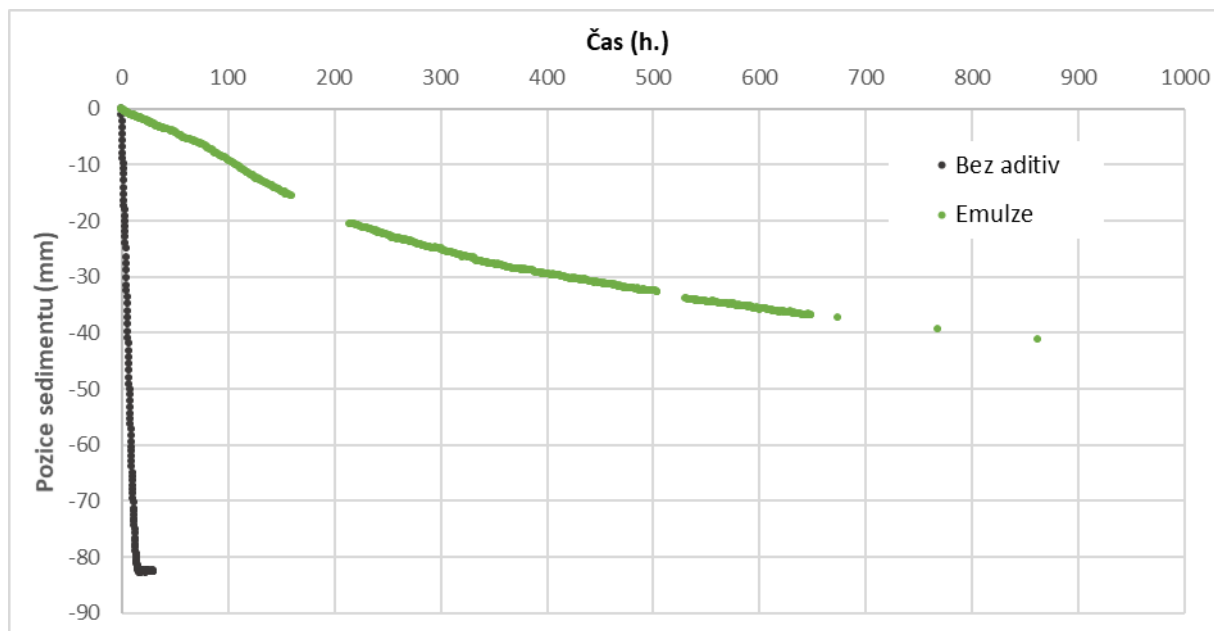
Tab. 5-10 Výsledek sedimentačního testu MR kapaliny s polymerizovanými částicemi (rychlost sedimentace a pozice sedimentu).

Částice	Rychlost sedimentace [mm/h]	Pozice sedimentu [mm]
Částice OM	6,46	-82,5
Polymerizované částice OM	4,53	-81

Pozice hladiny sedimentu je snížena pouze nepatrně o 1,5 mm. Může se jednat o malé ovlivnění disperze sedimentu vlivem polymerizace, avšak tak malá změna není pro určení relevantní. Tento rozdíl může být způsoben ztrátami částic během přípravy a manipulace s MR kapalinou. Stejný posun hladiny sedimentu (o 1,5 mm) je zaznamenán pro druhý vzorek MR kapaliny, složením totožný se vzorkem „Částice OM“. Charakteristika sedimentační křivky druhého vzorku s neupravenými částicemi je totožná se sedimentační křivkou vzorku „Částice OM“. Neshoduje se pouze pozice hladiny ustáleného sedimentu. Částice druhého vzorku se ustalují na hodnotě -81 mm. Oba vzorky stejného složení se tedy v pozici sedimentu liší o 1,5 mm (stejně jako vzorek s polymerizovanými částicemi). Nelze tedy určit, zda navýšení hladiny sedimentu o 1,5 mm je způsobeno zvýšeným objemem částic ve válci, nebo větší disperzí sedimentu vlivem polymerizace částic.

## 5.5 MR kapalina s nosnou kapalinou tvořenou emulzí

Pro MR kapalinu, pocházející z výzkumu provedeném na Fakultě chemické Vysokého učení Technického v Brně, je v této podkapitole popsán výsledek sedimentačního testu. Zkoumaný vzorek obsahuje emulzi jako nosnou kapalinu (s velkým obsahem vody a směsí olejů OL-J3 a OL-J32). Emulze je v suspenzi s upravenými částicemi HS (1,8-2,3  $\mu\text{m}$ ) viz strana 59. Koncentrace částic 22 obj.% se shoduje s ostatními prezentovanými vzorky MR kapalin. Výsledek měření je ukázán na Obr. 5-20.



Obr. 5-20 Sedimentační test MR kapaliny obsahující emulzi a upravené částice o velikosti 1,8-2,3  $\mu\text{m}$  v porovnání s MR kapalinou s částicemi OM a směsí olejů OL-J3 a OL-J32.

Sedimentační test je porovnán se vzorkem „Bez aditiv“, který se použil v předchozích podkapitolách. Takové porovnání umožňuje lepší znázornění dosaženého výsledku. Porovnané vzorky však sdílí svým složením jen velmi málo. Vzorek MR kapaliny “Bez aditiv“ dosahuje rychlosti sedimentace 6,46 mm/h a vzorek “Emulze“ 0,0873 mm/h. Pro určení pozice hladiny sedimentu není dostatek dat. Z dosaženého průběhu sedimentace je však očividné, že i tento parametr projevuje zlepšení oproti vzorku Bez aditiv (-82,5 mm).

## 6 DISKUZE

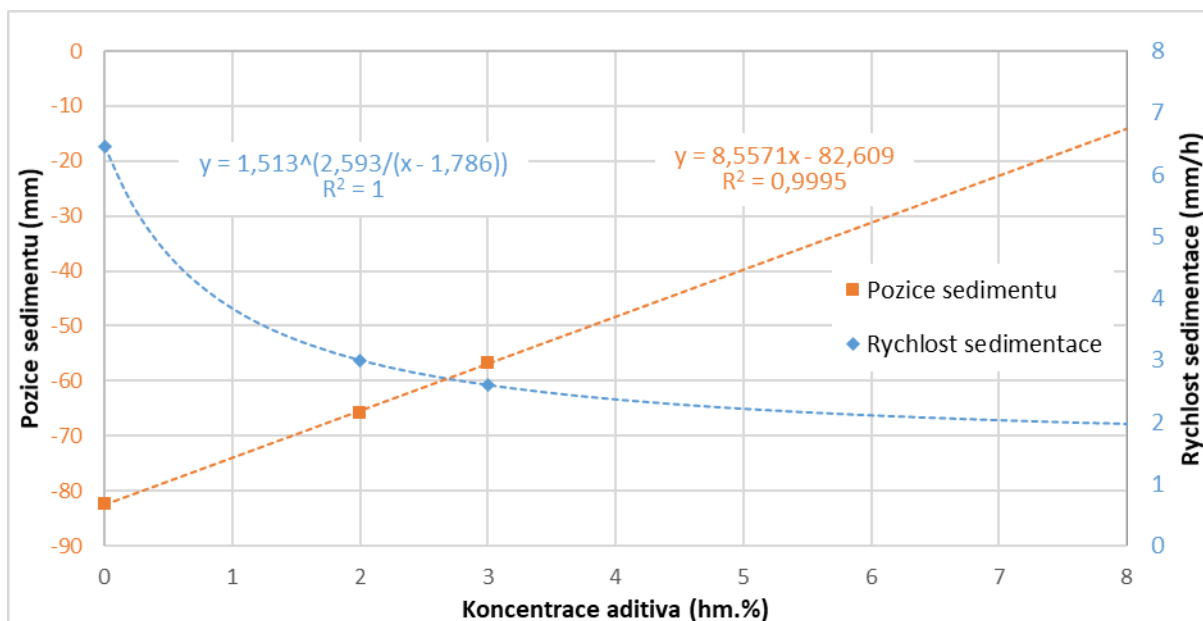
Aditiva, pro která není zaznamenána změna sedimentační stability nejsou v diskuzi zmíněna.

Porovnání s rešerší je uskutečněno přepočtem pozice sedimentu neupraveného vzorku, použitého v této práci. Využívá se procentuální zvýšení pozice sedimentu dosažených ve studiích (viz Tab. 3-1 a Tab. 3-2).

### 6.1 Účinek aditiva CLAYTONE APA

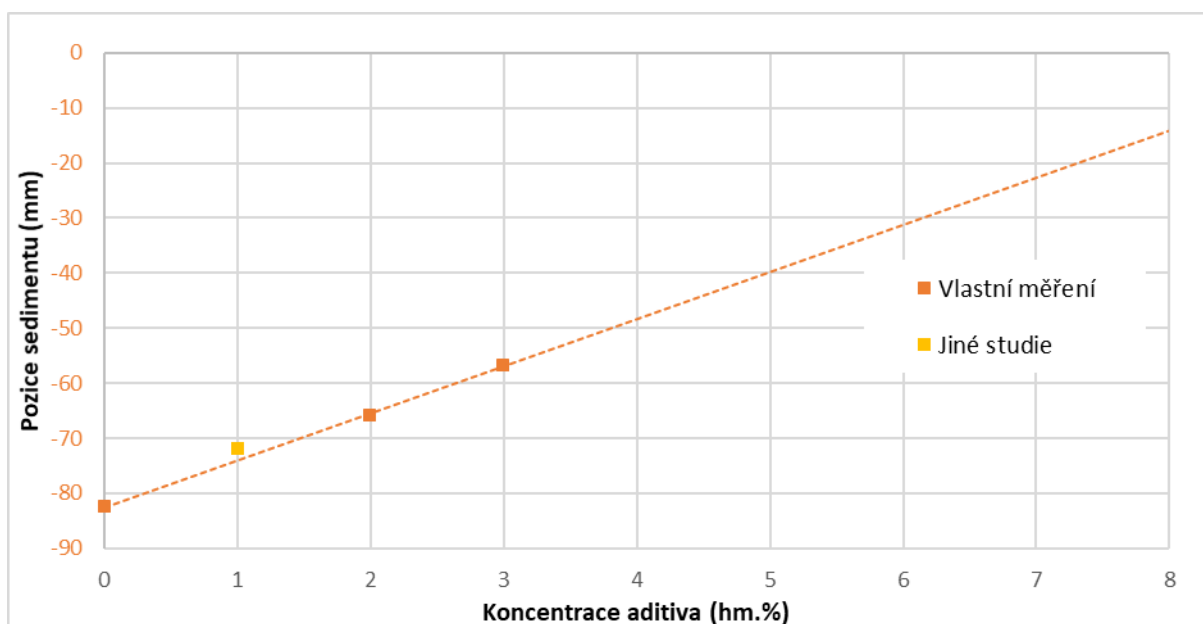
Aditivum CLAYTONE APA se při sedimentačních testech projevuje zvýšenou disperzí sedimentu částic, dle očekávání z rešeršní části [18]. Pozice sedimentu (Obr. 6-1) projevuje lineární trend, ale rychlost sedimentace jde s koncentrací aditiva nepřímo úměrně. Kromě toho, jak již bylo řečeno, sedimentační křivka těchto vzorků má zcela nelineární tvar a sedimentace částic se zrychluje (konstantě).

Rychlost sedimentace a její predikce vede se zvyšující koncentrací aditiva k asymptotě rychlosti sedimentace 1,5 mm/h. S ohledem na dosaženou pozici sedimentu je potřeba otestovat více vzorků s vyšší koncentrací aditiva. V rozmezí koncentrace aditiva 0-3 hm.% výsledky ukazují lineární zvýšení, ale nelze předpokládat navýšení sedimentu na celý objem MR kapaliny (takového stavu se podle lineárního trendu dosáhne koncentrací aditiva 9,7 hm.%). Lze pouze předpokládat, že účinky aditiva dosáhnou svého maxima a aditivum již nebude schopno dosáhnout větší disperze částic pro celý objem sedimentu. Stejně jako ve studii [17]. V takovém případě je nutné vytvoření dalších vzorků o koncentraci aditiva vyšší než 3 hm.%.



Obr. 6-1 Výsledky sedimentačních testů aditiva CLAYTONE APA a jejich trend, v závislosti na koncentraci aditiva.

Dále je prezentován stejný graf výše s doplněným výsledkem z rešeršní části. V Tab. 3-2 je uvedeno procentuální navýšení disperze z této studie. Podle výsledku ze studie je upravena pozice sedimentu vzorku bez aditiv, použitého v této práci. Přepočtená hodnota pozice je poté dále vztažena na koncentraci aditiva dle studie (v tomto případě 1 hm.%)



Obr. 6-2 Výsledky sedimentačních testů aditiva CLAYTONE APA a jejich trend s porovnáním jiných studií.

Dosažené výsledky se téměř shodují s výsledky uvedené v rešeršní části (Obr. 6-2). Studie [18], která používá aditivum CLAYTONE APA v koncentraci 1 hm.% dosahuje vůči lineárnímu trendu vyšší pozice sedimentu o 2 mm.



Jak je zmíněno v předchozí kapitole, odchylka měřicího zařízení (společně s nepřesnostmi vlivem přípravy) je v jednom případě pro odchylku polohy sedimentu 1,5 mm. Přestože se jedná o vzorky stejného složení (neobsahují aditiva). Výsledky dosažené ve studii a v této práci lze považovat za shodné.

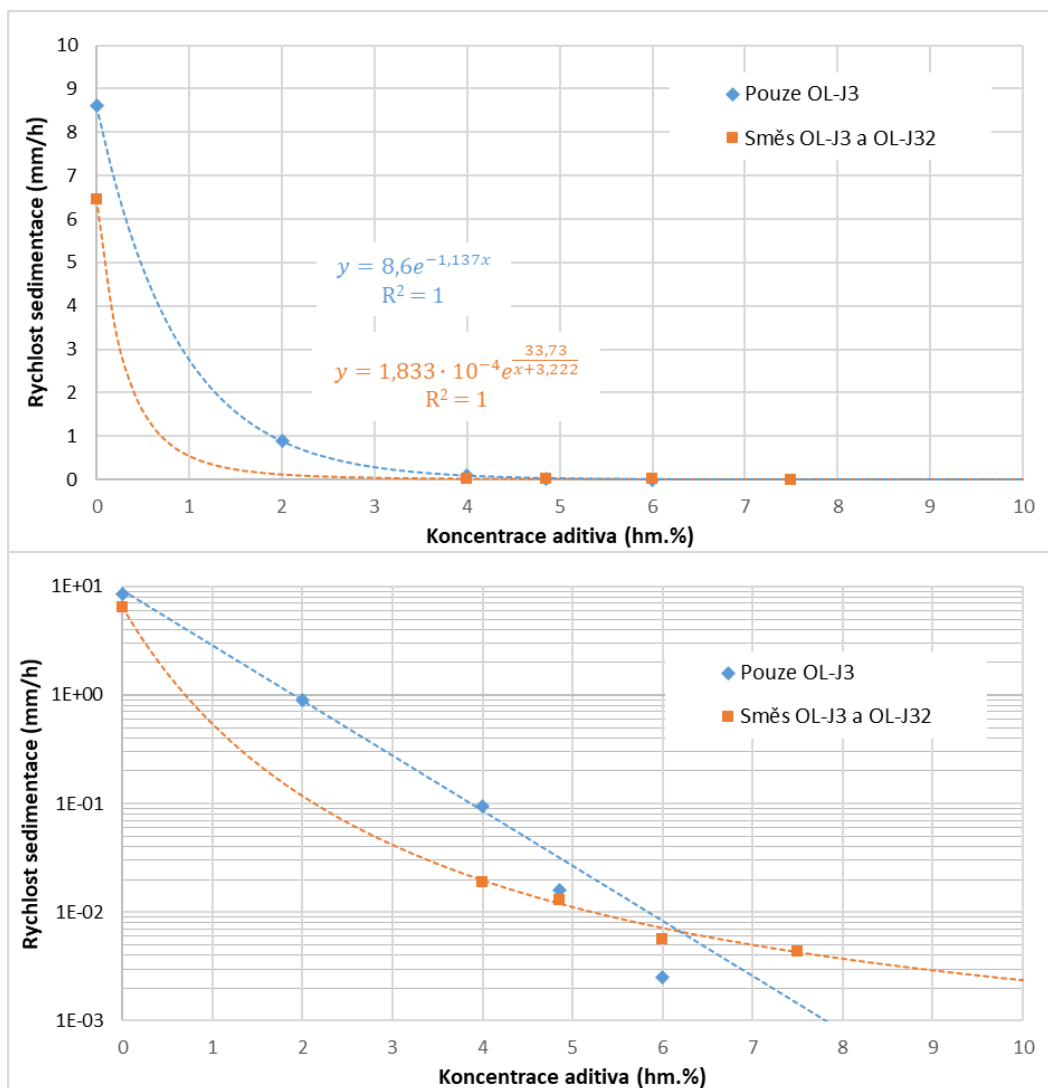
## 6.2 Účinek aditiva CLAYTONE 40

Účinek aditiva CLAYTONE 40 je popsán podrobněji pomocí měření tokových křivek a vyhodnocení rychlost sedimentace příslušných vzorků MR kapalin. Stejně jako v kapitole “Výsledky“, je podkapitola rozdělena podle použité nosné kapalině a použitých částic.

### 6.2.1 Vliv aditiva na rychlost sedimentace, viskozitu a mez toku

MR kapaliny, jejíž nosná kapalina je tvořená směsí olejů, dosahují zvýšené viskozity a radikálního snížení rychlosti sedimentace. Alternativní nosná kapalina (tvořená pouze olejem OL-J3) je ovlivněna velmi podobně. Jaký vliv má viskozita a mez toku na rychlost sedimentace je ukázáno níže.

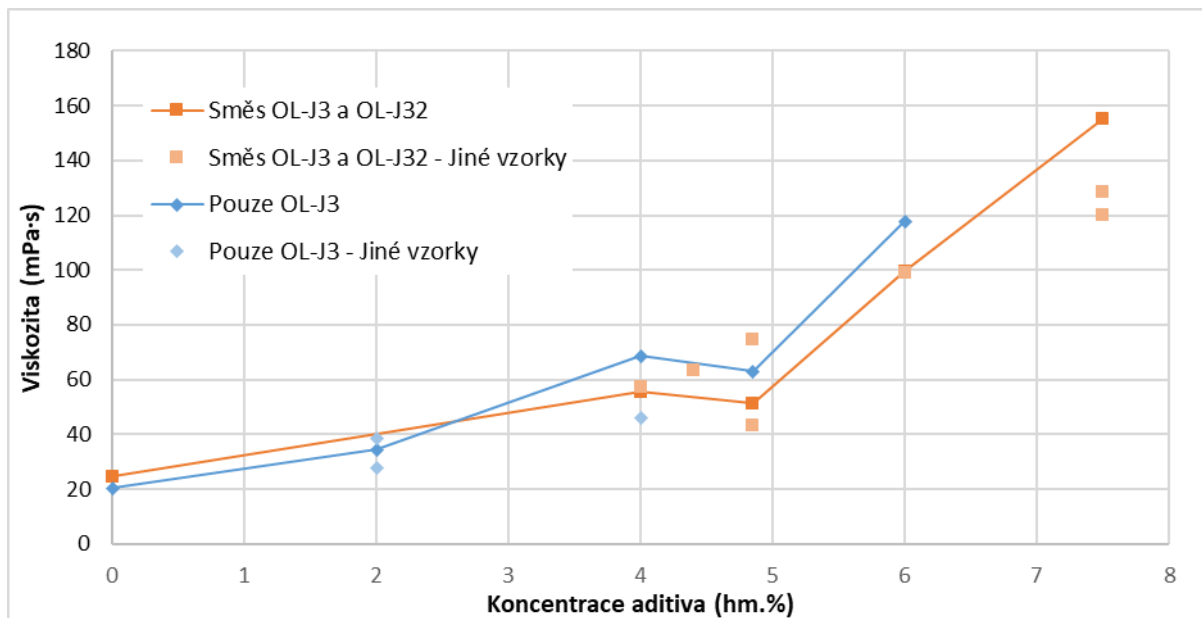
Na Obr. 6-3 je znázorněna závislost koncentrace aditiva na dosažené rychlosti sedimentace. Pro lepší znázornění je stejný graf zobrazen v logaritmickém měřítku. Lze pozorovat pravidelné snížení rychlosti s vyšší koncentrací aditiva. Pro nosnou kapalinu tvořenou olejem OL-J3 je patrný exponenciální trend oproti nosné kapalině tvořené směsí olejů, a tedy vyšší účinek aditiva pro vyšší koncentrace aditiva.



Obr. 6-3 Výsledky sedimentačních testů aditiva CLAYTONE 40 a jejich trend, v závislosti na koncentraci aditiva (nahore) a v logaritmickém měřítku (dole).

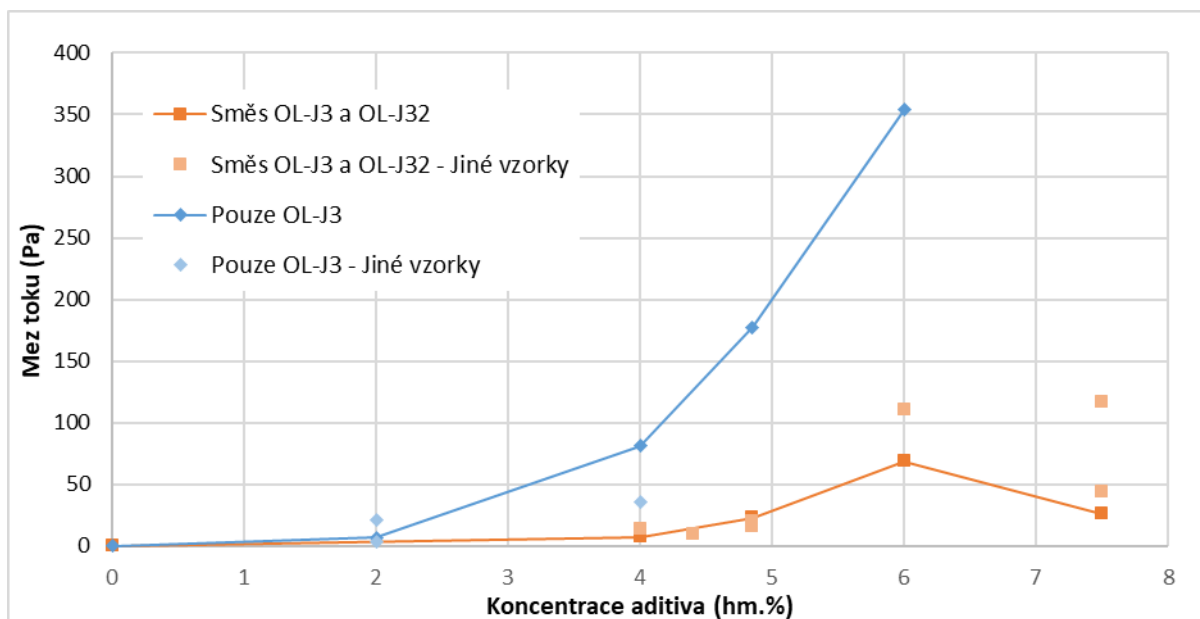
Rychlost sedimentace vzorku MR kapaliny s nosnou kapalinou tvořenou pouze olejem OL-J3 neobsahující aditivum (koncentrace aditiva 0 hm.%) není změřena, ale přepočtena od změřeného vzorku, se kterým se liší pouze složením nosné kapaliny. Vzorek, od kterého je přepočet proveden, má nosnou kapalinu tvořenou směsí olejů a známe rychlost sedimentace, viskozitu samotné směsi olejů a viskozitu MR kapaliny. Nejdříve se určila neznámá viskozita MR kapaliny a poté rychlost sedimentace. Neznámá viskozita vzorku je zjištěna pomocí známé viskozity nosné kapaliny (oleje OL-J3). Viskozita je interpolací přepočtena ze známé viskozity obou nosných kapalin a známé viskozity MR kapaliny tvořenou směsí olejů.

Viskozita a mez toku pro všechny měřené vzorky MR kapalin je ukázána na Obr. 6-4 a Obr. 6-5. Body spojené čarou představují ty vzorky, pro které je naměřena rychlost sedimentace (vzorky ukázané na Obr. 6-3). Viskozita se s vyšší koncentrací aditiva zvyšuje a nelze pozorovat výraznou změnu v použité nosné kapalině. Směs OL-J3 a OL-J32, pro kterou je naměřeno více vzorků MR kapalin, projevuje zvyšující se rozptyl hodnot pro vyšší koncentrace aditiva. Viditelné pro koncentraci aditiva 4,85 hm.% a 7,5 hm.%.



Obr. 6-4 Viskozita pro všechny měřené vzorky MR kapalin (s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32 a pouze olejem OL-J3).

Přestože není výrazný rozdíl naměřených viskozit mezi použitou nosnou kapalinou, pro mez toku se výsledky značně liší. Projevuje se také větší rozptyl hodnot pro totožná složení MR kapalin. V případě směsi olejů se mez toku pro koncentraci aditiva 7,5 hm.% pohybuje v rozmezí 25–116 Pa. Hodnoty pro vyšší koncentrace aditiva dosahují výrazného rozsahu a je obtížné určit tendenci meze toku. Použití nosné kapaliny tvořené olejem OL-J3 viditelně zvyšuje mez toku se zvyšující koncentrací aditiva. Přestože je naměřeno méně vzorků, hodnoty jsou výrazně vyšší pro každou koncentraci aditiva.



Obr. 6-5 Mez toku pro všechny měřené vzorky MR kapalin (s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32 a pouze olejem OL-J3).

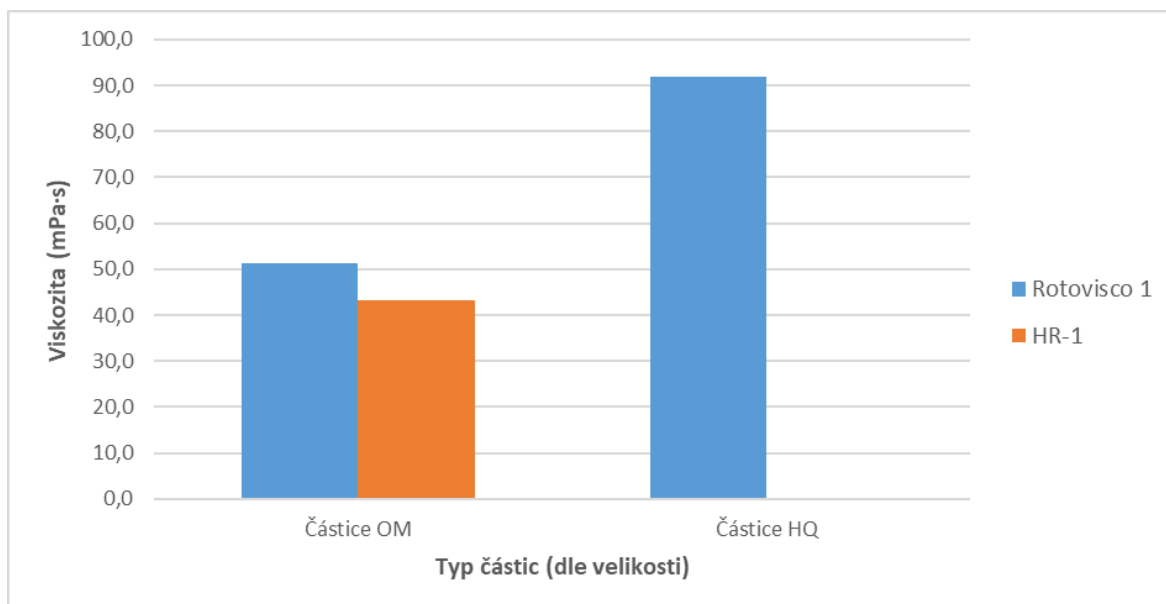
Použití pouze jedné složky směsi (OL-J3) způsobuje výraznější účinek aditiva CLAYTONE 40 dosažením vyšší meze toku při zachování stejného zvýšení viskozity, relativně k nosné kapalině tvořené směsí olejů. Účinek aditiva v souvislosti se zvýšením meze toku je podrobněji popsán níže.

Rovnice trendu zahrnující všechny naměřené body z Obr. 6-4 a Obr. 6-5 jsou ukázané v příloze I a II.

### 6.2.2 MR kapalina s menší velikostí částic

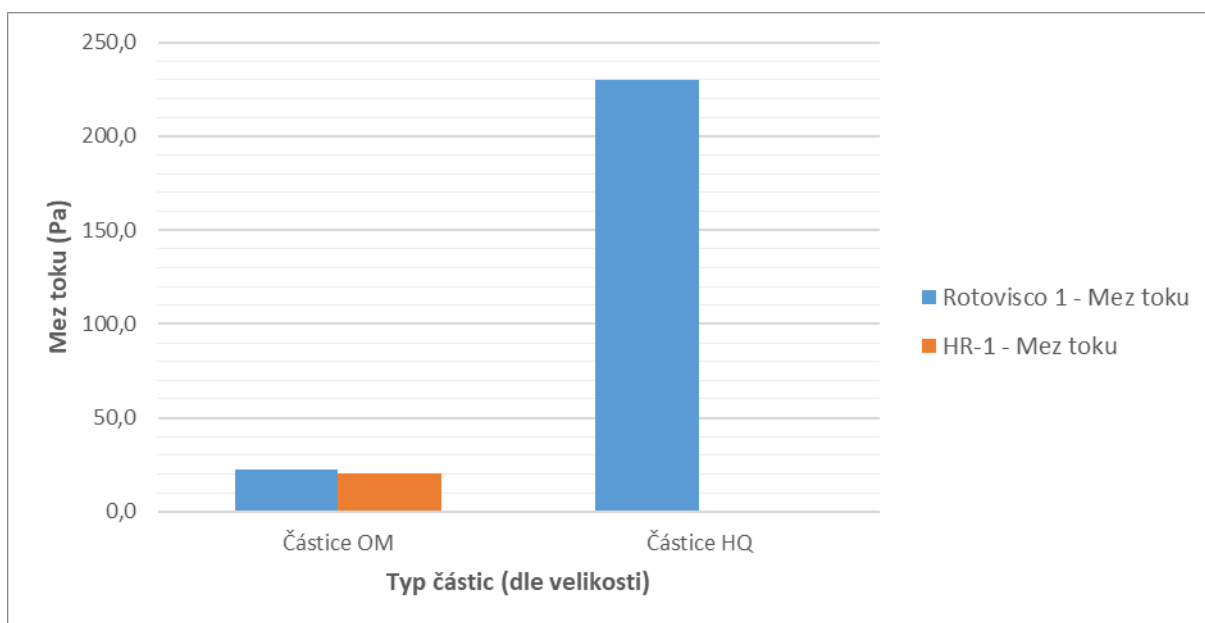
Vzorek obsahující menší částice je vytvořen pro zjištění vlivu velikosti částic na vlastnosti MR kapaliny. Je proveden sedimentační test a měření tokových křivek. Vzorek se skládá z nosné kapaliny tvořené směsí olejů, částic o velikosti 2  $\mu\text{m}$  a aditiva CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.%. Vzorek je porovnán se vzorkem stejného složení pouze s částicemi o velikosti 3,9–5,2  $\mu\text{m}$ . Pro vzorek s většími částicemi jsou provedena další reologická měření na jiném přístroji (HR-1).

Rychlost sedimentace se vlivem menší velikosti částic snížila podle očekávání, stejně jako ve studiích [1, 2, 4]. Na Obr. 6-6 jsou v grafu ukázány naměřené hodnoty viskozity pro oba vzorky.



Obr. 6-6 Porovnání částic OM a HQ v dosažené viskozitě.

Vzorek MR kapaliny obsahující částice OM je navíc změřen na viskozimetru HR-1. Viskozita dosahuje hodnoty 51,2 mPas měřením na rotačním reometrem Rotovisco 1 a měřením na HR-1 je dosaženo hodnoty 43,3 mPas. Vzorek s menšími částicemi dosahuje viskozity 91,8 mPas. Viskozita s tak vlivem menších částic zvýšila o 79,3 %. Také dochází ke zvýšení mez toku pro vzorek s menšími částicemi (Obr. 6-7).



Obr. 6-7 Porovnání částic OM a HQ v dosažené meze toku a statické meze toku.

Porovnání měření stejného vzorku na dvou reologických zařízeních ukazuje podobné hodnoty meze toku. Reometrem Rotovisco 1 je naměřena hodnota meze toku 22,6 Pa a reometrem HR-1 20,5 Pa. Nejvýraznější změny je dosaženo pro mez toku vzorku s menšími částicemi. Částice HQ dosahují meze toku 229,9 Pa (navýšení o 917 %).

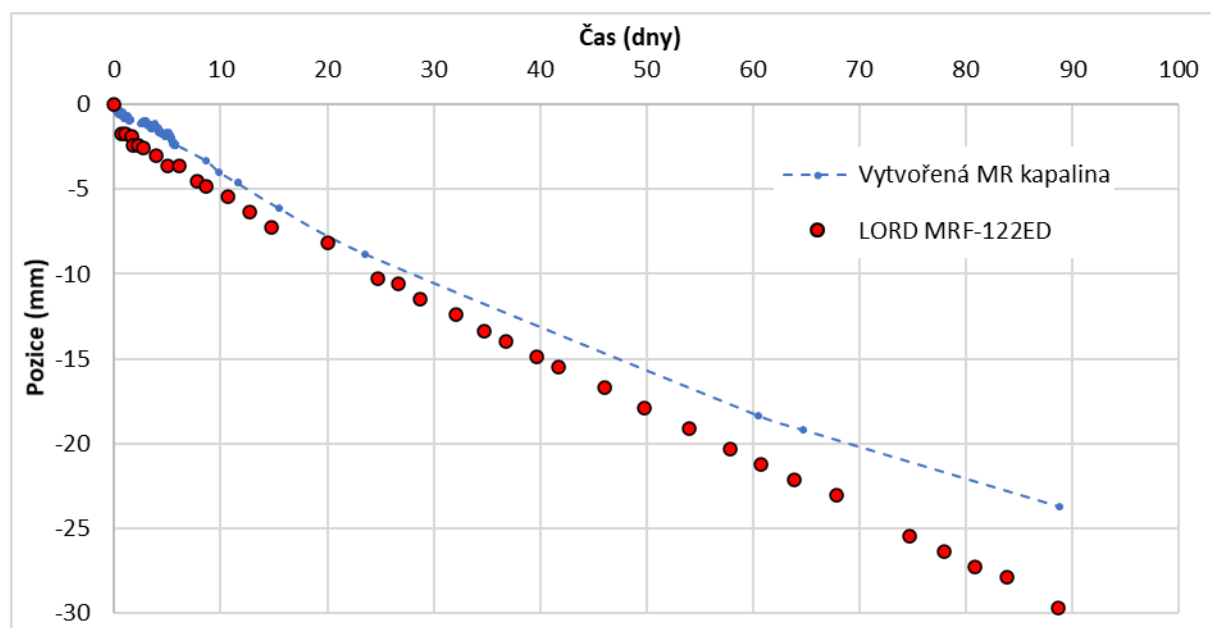
Bombard ve své studii [43] zkoumá vliv částic na vlastnosti MR kapalin, včetně viskozity a meze toku. Ukazuje se, že nižší velikost částic zvyšuje viskozitu suspenze. Stejně se však neprojevuje pro mez toku a hodnoty kolísají v závislosti na velikost částic. Je možné, že naměřené výsledky jsou ovlivněny rozdílnou reakcí aditiva, která se projevuje určitým rozsahem hodnoty viskozity a meze toku (Obr. 6-4 a Obr. 6-5). Přesto je naměřená hodnota viskozity pro vzorek s menšími částicemi relativně shodná s ostatními vzorky stejné koncentrace aditiva. Mez toku však dosahuje mnohem vyšší hodnoty než ostatní vzorky.

V literatuře [54] se zmiňuje schopnost vázání jílových aditiv na povrch částic. Pokud k tomu dochází v případě aditiva CLAYTONE 40, větší četnost částic (dáno stejnou koncentrací částic a menší velikostí částic) může zapříčinit účinnější projev aditiva. Během recyklace částic, která zahrnuje opakované čištění částic od nosné kapaliny benzínem, je vypořádována vyšší sedimentační stabilita částic. Částice v benzínu rychle sedimentují a utvářejí pevný sediment. Při tomto procesu je vizuálně zřejmé určité zabránění ve vytváření pevného sedimentu v případě částic, které se recyklují ze vzorku s aditivem CLAYTONE 40. Taková vysvětlení se ovšem mohou potvrdit pouze při dalším zkoumání.

### 6.2.3 Porovnání s komerční kapalinou

Komerční kapalina od společnosti LORD s označením MRF-122ED je tvořena částicemi o velikosti 2  $\mu\text{m}$  a aditivu zajišťující spolehlivost pro využití v aplikacích. Viskozita MR kapaliny je 73  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  a mez toku 2,5 Pa. Rychlost sedimentujících částic je podle použitého vyhodnocení 0,021 mm/h.

Porovnání sedimentačních testů této MR kapaliny a vytvořené MR kapaliny je na Obr. 6-8. Křivky sedimentačních testů ukazují nepatrně vyšší sedimentační stabilitu vlastní MR kapaliny.



MR kapalina, se kterou je komerční MR kapalina porovnána, dosahuje nižší viskozity 51,2 mPa·s a meze toku 22,6 Pa. Rychlost sedimentace částic je 0,013 mm/h. Je použito aditivum CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.% a směsi olejů jako nosná kapalina. Důležitým rozdílem těchto kapalin je použitá velikost částic. Komerční MR kapalina obsahuje částice o velikosti 2  $\mu\text{m}$ . Vytvořená MR kapalina obsahuje částice o velikosti 3,9-5,2  $\mu\text{m}$  a je tak v porovnání sedimentační stability znevýhodněna.

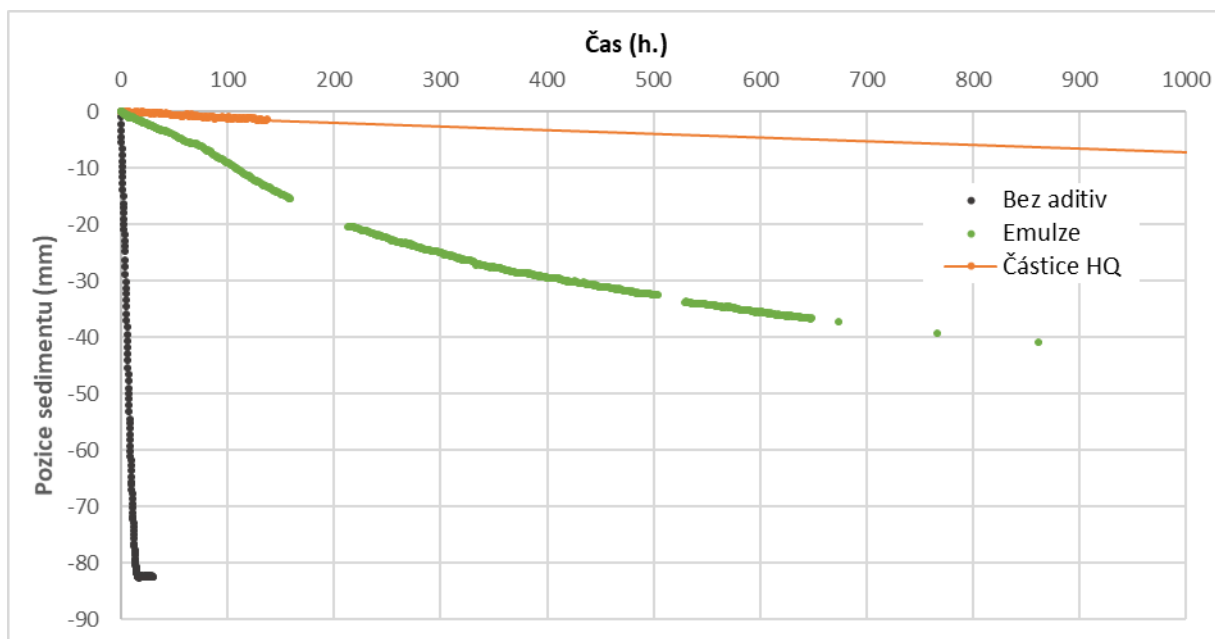
Podle nalezených závislostí rychlosti sedimentace, viskozity a meze toku na koncentraci aditiva můžeme odhadnout takovou koncentraci, aby se shodovala s komerční kapalinou od společnosti LORD. Použité vztahy jsou v příloze I a II a na Obr. 6-3. Viskozity 73 mPa·s je dosaženo při koncentraci aditiva 5,3 mPa·s. Mez toku je pro takovou koncentraci 32 Pa. Rychlost sedimentujících částic je stanovena na 0,0096 mm/h.

### 6.3 Polymerizované částice

Pro částice upravené polymerizací není zaznamenána velká změna rychlosti sedimentace, ani konečného sedimentu (Obr. 5-19). Jediná výrazná změna je viditelná pouze v samotném průběhu sedimentace, kde se projevuje pomalejší přechod do konečného sedimentu. Studie [12, 32] popisují chování polymerizovaných částic při sedimentaci se sníženým shlukováním částic. Naměřená sedimentační křivka vykazuje obdobné snížení shlukování. Těsně před vytvořením sedimentu jsou částice tak těsně uspořádány, že dochází k větší interakci. Snížením shlukování se tato interakce částic projevuje zpomalením sedimentace viditelné před vytvořením sedimentu. Vzorek „Bez aditiv“, který obsahuje neupravené částice, má mnohem lineárnější průběh sedimentace, téměř až do úplného vytvoření sedimentu a interakce částic vlivem těsnějšího uspořádání není zřejmá.

### 6.4 MR kapalina s nosnou kapalinou tvořenou emulzí

Emulze, jako nosná kapalina, dosahuje výrazného snížení rychlosti sedimentace, relativně k ostatním měřeným vzorkům MR kapaliny. Složení je tvořeno převážně vodou (40 hm.%) a směsí olejů OL-J3 a OL-J32 (55 hm.%) a je v suspenzi s povrchově upravenými částicemi o střední velikosti 2  $\mu\text{m}$ . Tento vzorek, je na Obr. 6-9 porovnán se vzorkem obsahujícím 2  $\mu\text{m}$  částice (spolu s aditivem CLAYTONE 40) a se vzorkem „Bez aditiv“. Pro specifické složení je tedy vzorek s emulzí porovnán se vzorky MR kapalin, se kterými se výrazně liší.



Obr. 6-9 Sedimentační křivky pro vzorek s nosnou kapalinou tvořenou emulzí („Emulze“), vzorek s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů a částicemi o velikost 3,9–5,2  $\mu\text{m}$  („Bez aditiv“) a vzorek s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů a částicemi o velikost 2  $\mu\text{m}$  („Částice HQ“).

Vzorek s emulzí začíná po třech dnech sedimentovat zlomově rychleji a nastává postupné zpomalení, a to až do konce měření. Bohužel sedimentační test je ukončen před úplným zpomalením sedimentace a vytvoření sedimentu. Vzorek s emulzí dosahuje rychlosti sedimentace 0,093 mm/h. Vzorek „Částice HQ“ dosahuje nižší rychlosti sedimentace 0,012 mm/h a vzorek „Bez aditiv“ dosahuje vyšší rychlosti sedimentace 6,46 mm/h.

Sedimentační stabilita se výrazně zvýšila. Pro tuto práci nelze určit vliv jednotlivých složek MR kapaliny (upravené částice, jiná nosná kapalina). Je očividné, že vzorek „Částice HQ“ dosahují vyšší sedimentační stability. Je to však nepřiměřené porovnání, protože pro vzorek s emulzí není zjištěna mez toku a viskozita.



## 7 ZÁVĚR

Sedimentace částic je velkou nevýhodou MR kapalin, zabraňující jejich širšímu využití. Cílem této práce je zvýšit sedimentační stabilitu za použití vybraných metod, polymerizace částic a přidání aditiv. Sedimentační stabilita je stanovena podle rychlosti sedimentujících částic a pozicí hladiny sedimentu, která nepřímo určuje disperzi částic.

Polymerizace částic materiálem 3APTS neprojevila prakticky žádné zlepšení sedimentační stability. Úprava povrchu pomohla snížit shlukování částic [12, 32], ale také se zvýšila viskozita MR kapaliny. Nevýhodou je náročný a nákladný proces polymerizace a možné porušení povrchu v důsledku opotřebení.

Aditivum CLAYTONE APA značně podpořilo disperzi částic. Zvýšení hladiny sedimentu je lineárně závislé na koncentraci aditiva. Objem sedimentu se při koncentraci aditiva 3 hm.% zvýšil o 30 %. Rychlost sedimentace částic se snížila jen nepatrně.

Aditivum CLAYTONE 40 radikálně zamezilo pohybu částic. Znatelné snížení rychlosti sedimentace nastává již při nízkých koncentracích aditiva. Nelze porovnávat hladinu sedimentu kvůli časové náročnosti sedimentačních testů. Sedimentace je ukončena v rámci několika měsíců (pro neupravenou MR kapalinu je to 12 hodin). Mez toku a plastická viskozita narůstala společně se zvyšující se koncentrací aditiva. V případě vyšší koncentrace aditiva se projevila nestálost reologických vlastností (větší rozptyl měřených hodnot). Podle zjištěných závislostí lze volit potřebnou rychlost sedimentace částic a odhadnout navýšenou viskozitu a mez toku.

Účinek aditiva CLAYTONE 40 se mění v závislosti na použité nosné kapalině. Ukazuje to záměna nosné kapaliny směsí olejů za pouze jednu složku z této směsi. Přestože je tato složka směsi méně viskózní, pro vyšší koncentrace aditiva byla zaznamenána nižší rychlost sedimentace. Účinek aditiva silně závisí na volbě nosné kapaliny a může se nejednotně odrazet na výsledných vlastnostech MR kapaliny [28–30].

Použití částic o menší velikosti změnilo vlastnosti MR kapaliny obsahující aditivum CLAYTONE 40. Bylo dosaženo nižší rychlosti sedimentace, vyšší viskozity a násobně vyšší meze toku.

Složení MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 dosáhlo nižší rychlosti sedimentace než komerční MR kapalina LORD MRF-122ED, přestože je vytvořena s částicemi o větší velikosti. Plastická viskozita a koncentrace částic jsou shodné. Vytvořená MR kapalina dosahuje také vyšší meze toku. Nutno zdůraznit, že odolnost vůči oxidaci a otěru musí být vyřešena v dalším výzkumu.

Je žádoucí, aby byly navazující studie soustředěny na komplexnější popis prezentovaných MR kapalin, například měření MR efektu, odolnosti vůči oxidaci a otěru. Aby byly splněny všechny nároky na využití MR kapalin v aplikacích je potřebné využití dalších složek. Použitá aditiva v této práci mohou být slibnou součástí takové MR kapaliny.

Hlavního cíle včetně všech vedlejších cílů bylo v diplomové práci dosaženo. Odborný článek v příloze III prezentuje část dosažených výsledků a byl zveřejněn ve 30. vydání časopisu Smart Materials and Structures [55].

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] DVOŘÁČEK, O. *Studium stability bidisperzní MR kapaliny a jejího magnetoreologického efektu*. B.m., 2018. Vysoké učení technické v Brně.
- [2] ZHANG, Qiuxiang, Xinhua LIU, Yankun REN, Lifeng WANG a Yuan HU. Effect of Particle Size on the Wear Property of Magnetorheological Fluid. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016, roč. 2016, s. 1–7. ISSN 1687-8434.
- [3] SHAH, Kruti a Seung Bok CHOI. The influence of particle size on the rheological properties of plate-like iron particle based magnetorheological fluids. *Smart Materials and Structures*. 2015, roč. 24, č. 1. ISSN 1361665X.
- [4] LEMAIRE, E., A. MEUNIER, G. BOSSIS, J. LIU, D. FELT, P. BASHTOVOI a N. MATOUSSEVITCH. Influence of the particle size on the rheology of magnetorheological fluids. *Journal of Rheology*. 1995, roč. 39, č. 5, s. 1011–1020. ISSN 0148-6055.
- [5] DE GANS, B. J., N. J. DUIN, D. VAN DEN ENDE a J. MELLEMA. The influence of particle size on the magnetorheological properties of an inverse ferrofluid. *The Journal of Chemical Physics*. 2000, roč. 113, č. 5, s. 2032–2042. ISSN 0021-9606.
- [6] BURGUERA, E.F., B.J. LOVE, R. SAHUL, G. NGATU a N.M. WERELEY. A Physical Basis for Stability in Bimodal Dispersions Including Micrometer-sized Particles and Nanoparticles using Both Linear and Non-linear Models to Describe Yield. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2008, roč. 19, č. 11, s. 1361–1367. ISSN 1045-389X.
- [7] WERELEY, N. M., A. CHAUDHURI, J. H. YOO, S. JOHN, S. KOTHA, A. SUGGS, R. RADHAKRISHNAN, B. J. LOVE a T. S. SUDARSHAN. Bidisperse magnetorheological fluids using Fe particles at nanometer and micron scale. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2006. ISSN 1045389X.
- [8] CHOI, Young-Tai, Lei XIE a Norman M. WERELEY. Testing and analysis of magnetorheological fluid sedimentation in a column using a vertical axis inductance monitoring system. *Smart Materials and Structures*. 2016, roč. 25, č. 4, s. 04LT01. ISSN 0964-1726.
- [9] CHENG, Haibin, Ming WANG, Chaosheng LIU a Norman M. WERELEY. Improving sedimentation stability of magnetorheological fluids using an organic molecular particle coating. *Smart Materials and Structures*. 2018, roč. 27, č. 7, s. 075030. ISSN 0964-1726.
- [10] CHENG, Hai Bin, Jin Ming WANG, Qing Jie ZHANG a N. M. WERELEY. Preparation of composite magnetic particles and aqueous magnetorheological fluids. *Smart Materials and Structures*. 2009, roč. 18, č. 8, s. 085009. ISSN 0964-1726.
- [11] CHO, M.S., S.T. LIM, I.B. JANG, H.J. CHOI a M.S. JHON. Encapsulation of Spherical Iron-Particle With PMMA and Its Magnetorheological Particles. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2004, roč. 40, č. 4, s. 3036–3038. ISSN 0018-9464.
- [12] SEDLAČÍK, M., V. PAVLÍNEK, P. SÁHA, P. ŠVRČINOVÁ, P. FILIP a J. STEJSKAL. Rheological properties of magnetorheological suspensions based on core-shell structured polyaniline-coated carbonyl iron particles. *Smart Materials and Structures*. 2010, roč. 19, č. 11, s. 115008. ISSN 0964-1726.

- [13] ANTHONY, Ameloko Adujo, Ogologo Chinonso ESTHER, Daramola Olakunle CHRIS a Babalola Aisosa ONI. Assessment of clay materials for suitability in drilling mud formulation from part of Ondo State, South-West Nigeria. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020, roč. 10, č. 7, s. 2815–2828. ISSN 2190-0558.
- [14] BARDZIŃSKI, Piotr Józef. On the impact of intermolecular interactions between the quaternary ammonium ions on interlayer spacing of quat-intercalated montmorillonite: A molecular mechanics and ab-initio study. *Applied Clay Science*. 2014, roč. 95, s. 323–339. ISSN 01691317.
- [15] SUNG TAEK LIM, HYOUNG JIN CHOI a M.S. JHON. Magnetorheological characterization of carbonyl iron-organoclay suspensions. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2005, roč. 41, č. 10, s. 3745–3747. ISSN 0018-9464.
- [16] HATO, Mpitloane Joseph, Hyoung Jin CHOI, Hyung Hoon SIM, Byung Oh PARK a Suprakas Sinha RAY. Magnetic carbonyl iron suspension with organoclay additive and its magnetorheological properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011, roč. 377, č. 1–3, s. 103–109. ISSN 09277757.
- [17] SINHA RAY, Suprakas a Masami OKAMOTO. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2003, roč. 28, č. 11, s. 1539–1641. ISSN 00796700.
- [18] ARUNA, M N, M R RAHMAN, Sharnappa JOLADARASHI a Hemantha KUMAR. Influence of additives on the synthesis of carbonyl iron suspension on rheological and sedimentation properties of magnetorheological (MR) fluids. *Materials Research Express*. 2019, roč. 6, č. 8, s. 086105.
- [19] OCALAN, Murat a Gareth H. MCKINLEY. Rheology and microstructural evolution in pressure-driven flow of a magnetorheological fluid with strong particle–wall interactions. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2012, roč. 23, č. 9, s. 969–978. ISSN 1045-389X.
- [20] BERKA, P. *Studium sedimentace MR kapalin*. B.m., 2017. Vysoké učení technické v Brně.
- [21] ROUPEC, J., P. BERKA, I. MAZŮREK, Z. STRECKER, M. KUBÍK, O. MACHÁČEK a M. Taheri ANDANI. A novel method for measurement of MR fluid sedimentation and its experimental verification. *Smart Materials and Structures*. 2017, roč. 26, č. 10, s. 107001. ISSN 0964-1726.
- [22] NIU, Fang-Hao, Zhi-De HU, Hua YAN, Han-Song ZHANG a Jian-Jian YANG. Sedimentation and redispersibility of magnetorheological suspensions while settling under gravity. *Smart Materials and Structures*. 2018, roč. 27, č. 9, s. 095011. ISSN 0964-1726.
- [23] RAFFER, Gerhard. ROTARY RHEOMETER. 2003. Dostupné z: doi:
- [24] HOFFMAN, D. L., D. R. BROOKS, P. I. DOLEZ a B. J. LOVE. Design of a z -axis translating laser light scattering device for particulate settling measurement in dispersed fluids. *Review of Scientific Instruments*. 2002, roč. 73, č. 6, s. 2479–2482. ISSN 0034-6748.

- [25] FANG, Fei Fei, Hyoung Jin CHOI a Myung S. JHON. Magnetorheology of soft magnetic carbonyl iron suspension with single-walled carbon nanotube additive and its yield stress scaling function. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009, roč. 351, č. 1–3, s. 46–51. ISSN 09277757.
- [26] CHAE, Hyun Sik, Shang Hao PIAO, Arjun MAITY a Hyoung Jin CHOI. Additive role of attapulgite nanoclay on carbonyl iron-based magnetorheological suspension. *Colloid and Polymer Science*. 2014, roč. 293, č. 1, s. 89–95. ISSN 14351536.
- [27] BAJPAI, A K a N VISHWAKARMA. *Adsorption of polyacrylamide onto Fuller's earth surface*. 2000.
- [28] FOISTER, Robert T., Vardarajan R. IYENGAR a Sally M. YURGELEVIC. Low-cost MR fluids with powdered iron. US 6,787,058 B2. 2004. United States.
- [29] ROBERT T. FOISTER, VARDARAJAN R. IYENGAR, Sally M. Yurgelevic. STABILIZATION OF MAGNETORHEOLOGICAL FLUID SUSPENSIONS USING AMIXTURE OF ORGANOCLAYS. US 6,592,772 B2. 2003. United States.
- [30] MUNOZ, Beth C., Gary W. ADAMS, Van Trang NGO a John R. KITCHIN. Stable magnetorheological fluids. US 6,203,717 B1. 2001. United States.
- [31] GORDANINEJAD, Faramarz, O A GRAEVE, Alan FUCHS a D YORK. *Electrorheological fluids and magnetorheological suspensions*. 2007.
- [32] SEDLACIK, M. a V. PAVLINEK. A tensiometric study of magnetorheological suspensions' stability. *RSC Adv*. 2014, roč. 4, č. 102, s. 58377–58385. ISSN 2046-2069.
- [33] BENOIT, Denise N., Huiguang ZHU, Michael H. LILIEROSE, Raymond A. VERM, Naushaba ALI, Adam N. MORRISON, John D. FORTNER, Carolina AVENDANO a Vicki L. COLVIN. Measuring the Grafting Density of Nanoparticles in Solution by Analytical Ultracentrifugation and Total Organic Carbon Analysis. *Analytical Chemistry*. 2012, roč. 84, č. 21, s. 9238–9245. ISSN 0003-2700.
- [34] FONER, Simon. Vibrating Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*. 1956, roč. 27, č. 7, s. 548–548. ISSN 0034-6748.
- [35] GUO, Ying-Qing, Chun-Li SUN, Zhao-Dong XU a Xingjian JING. Preparation and Tests of MR Fluids With CI Particles Coated With MWNTs. *Frontiers in Materials*. 2018, roč. 5. ISSN 2296-8016.
- [36] FANG, F.F., I.B. JANG a H.J. CHOI. Single-walled carbon nanotube added carbonyl iron suspension and its magnetorheology. *Diamond and Related Materials*. 2007, roč. 16, č. 4–7, s. 1167–1169. ISSN 09259635.
- [37] HONG, Cheng Hai, Ying Dan LIU a Hyoung Jin CHOI. Carbonyl iron suspension with halloysite additive and its magnetorheology. *Applied Clay Science*. 2013, roč. 80–81, s. 366–371. ISSN 01691317.
- [38] SHAH, Kruti, R. V. UPADHYAY a V. K. ASWAL. Influence of large size magnetic particles on the magneto-viscous properties of ferrofluid. *Smart Materials and Structures*. 2012, roč. 21, č. 7, s. 075005. ISSN 0964-1726.
- [39] *Gytool.cz: Elektromagnetická indukce*. [online]. [vid. 14.února 2020]. Dostupné z: [https://smd.gytool.cz/downloads/5-7-ELEKTROMAGNETICKa\\_INDUKce\\_cb.pdf](https://smd.gytool.cz/downloads/5-7-ELEKTROMAGNETICKa_INDUKce_cb.pdf)

- [40] CHOI, H.J., S.J. PARK, S.T. KIM a M.S. JHON. Electrorheological application of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites. *Diamond and Related Materials*. 2005, roč. 14, č. 3–7, s. 766–769. ISSN 09259635.
- [41] JOLLY, Mark R., Jonathan W. BENDER a J. David CARLSON. Properties and applications of commercial magnetorheological fluids. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 1999, roč. 10, č. 1, s. 5–13. ISSN 1045389X.
- [42] SEDLAČÍK, M. *Intelligentní tekutiny - elektoreologické (ER) a magnetoreologické (MR) suspenze*. B.m., 2012. Tomas Bata University in Zlín.
- [43] BOMBARD, Antonio J.F., Marcelo KNOBEL, Maria Regina ALCÂNTARA a Inés JOEKES. Evaluation of magnetorheological suspensions based on carbonyl iron powders. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2002, roč. 13, č. 7–8, s. 471–478. ISSN 1045389X.
- [44] *Byk.com: CLAYTONE APA [online]*. [vid. 4. červen 2020]. Dostupné z: <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/claytone-apa.php>
- [45] BIBI, I., J. ICENHOWER, N.K. NIAZI, T. NAZ, M. SHAHID a S. BASHIR. Clay Minerals. In: *Environmental Materials and Waste*. B.m.: Elsevier, 2016, s. 543–567. ISBN 9780128039069. Dostupné z: doi:
- [46] HANUS, Radek, Irena KOLAŘÍKOVÁ, Libor BRABEC, Milan KOČÍŘÍK, Richard PŘIKRYL, Emil JELÍNEK a Arlette ZIKÁNOVÁ. Přírodní materiály bohaté montmorillonitem: simultánní měření dilatace a sorpce. 2005.
- [47] LU, Jun a Xiaopeng ZHAO. Electrorheological properties of a polyaniline–montmorillonite clay nanocomposite suspension. *J. Mater. Chem.* 2002, roč. 12, č. 9, s. 2603–2605. ISSN 0959-9428.
- [48] *Byk.com: CLAYTONE 40 [online]*. [vid. 4. červen 2020]. Dostupné z: <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/claytone-40.php>
- [49] *Upce.cz: Ověření přesnosti a správnosti pipetování*. [online]. [vid. 14. červen 2020]. Dostupné z: <https://dokumenty.upce.cz/FCHT/kbbv-vk/laborator-z-biochemie/overeni-presnosti-a-spravnosti-pipetovani.pdf>
- [50] OHAREK, Lukáš. *Příprava a charakterizace magnetoreologických suspenzí s vysokou sedimentační stabilitou*. Brno, 2020. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Jiří Smilek.
- [51] VLACHOVÁ, Kristýna. *Studium kinetické stability hrubodisperzních suspenzí s magnetoreologickými vlastnostmi*. Brno, 2020. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Jiří Smilek.
- [52] PARK, Jong Hyeok, Byung Doo CHIN a O. Ok PARK. Rheological Properties and Stabilization of Magnetorheological Fluids in a Water-in-Oil Emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, roč. 240, č. 1, s. 349–354. ISSN 00219797.
- [53] MALKIN, Alexander Ya a Avraam ISAYEV. *Rheology. Concepts, Methods, and Applications: Concepts, Methods, and Applications: 3rd Edition*. B.m.: Elsevier Inc., 2017. ISBN 9781927885222.
- [54] HUAIYING ZHOU, TIANLONG GU, DAOGUO YANG, ZHENGYI JIANG, Jianmin Zeng. *New and Advanced Materials*. 2011. ISBN 9783037850350.

- [55] ROUPEC, J., L. MICHAL, Z. STRECKER, M. KUBÍK, O. MACHÁČEK a H. J. CHOI. Influence of clay-based additive on sedimentation stability of magnetorheological fluid. *Smart Materials and Structures*. 2021, roč. 30, č. 2, s. 027001. ISSN 0964-1726.

## 9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN

$\tau$	smykové napětí
$\tau_y$	mez toku
$\mu$	dynamická viskozita (dále jen viskozita)
$\dot{\gamma}$	smykový spád



## 10 SEZNAM OBRÁZKŮ A GRAFŮ

Obr. 1-1 MR kapalina v (a) neaktivním magnetickém poli a (b-e) postupné a konečné tvoření řetězců částic při konstantním magnetickém poli (magnetickém siločáry jsou v horizontálním směru). [19] .....	15
Obr. 2-1 Sedimentace částic s velikostí 2 $\mu\text{m}$ (vlevo) a 44 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	17
Obr. 2-2 Závislost rychlosti sedimentace na viskozitě nosné kapaliny. ....	17
Obr. 2-3 Rychlost sedimentace pro monodisperzi jiných velikostí částic a jejich objemové koncentraci.....	18
Obr. 2-4 Dosažené meze toku v závislosti na velikosti částic. Obrázek vpravo a vlevo představuje stejný graf.....	18
Obr. 2-5 Mez toku MR kapaliny za konstantního magnetického pole v převodovém zařízení v závislosti na čase. ....	19
Obr. 2-6 Záznam z měření meze toku pro neopotřeбенé (-a) a opotřeбенé částice (-b). ...	20
Obr. 2-7 Měření sedimentace pro neopotřeбенé (a) a opotřeбенé částice (b). ....	21
Obr. 2-8 SEM Snímky neopotřebovaných částic (a) a opotřebovaných částic (b, c). ....	21
Obr. 2-9 Smykové napětí pro různé magnetické toky a koncentrace sekundární složky (0–40 %). ....	22
Obr. 2-10 Řetězce částic v magnetickém poli MR kapalin monodisperzního složení s (a) mikročásticemi nebo (b) nanočásticemi a (c) bidisperzního složení. ....	23
Obr. 2-11 Čas sedimentace v závislosti na procentu nahrazení mikročástic.....	23
Obr. 2-12 SEM snímky (a) CI částic, (b) jílového aditiva c) spojení částic a aditiva. ....	24
Obr. 2-13 Četnost velikostí částic použitého aditiva. ....	25
Obr. 2-14 Mez toku pro vzorky MR kapalin s aditivem (otevřená značka) a bez aditiva (zavřená značka) za působení různé intenzity magnetického pole. ....	25
Obr. 2-15 Sedimentační testy pro vzorky MR kapalin bez aditiva (CI) a s přidaným aditivem (ATP/CI).....	26
Obr. 2-16 SEM snímky (a) částic karbonylu železa a (b) četnost jejich velikostí, (c) aditiva Garamite 1958, (d) Claytone APA a (e) Baragell 10. ....	27
Obr. 2-17 Hodnoty (a) maximálního smykového napětí a (b) dynamické viskozity v závislosti na smykovém spádu v neaktivním magnetickém poli. ....	28
Obr. 2-18 Hodnoty maximálního napětí (a) smykového napětí a (b) viskozity v závislosti na magnetické indukci. ....	28

Obr. 2-19 Sedimentační křivky všech vzorků MR kapalin. ....	29
Obr. 2-20 Smykové napětí pro částice karbonylu železa (carbonyl Fe) a částice vyrobené atomizací vodou (water atomized Fe) v závislosti na magnetické indukci. ....	30
Obr. 2-21 Pasivací vytvořená ochranná vrstva na povrchu částic. ....	30
Obr. 2-22 Přídavek hmotnosti vlivem oxidace pro různé částice za zvyšující se teploty. .	31
Obr. 2-23 Napětí v závislosti na smykovém spádu pro různé vzorky MR kapalin s aditivou Claytone EM, Claytone LS a jinými (1 hm.% Vanlube 7723, 1 hm.% Molyvan 822). ....	34
Obr. 2-24 Schématický postup přípravy polymerizace materiálem PANI. ....	36
Obr. 2-25 SEM snímek neupravených částic (a) a upravených částic polymerizací (b). ....	37
Obr. 2-26 Poměr smykových napětí (za aktivního ( $\tau_M$ ) a neaktivního ( $\tau_0$ ) magnetického pole) v závislosti na smykovém spádu. Částice s upravenými (vyplněné) a neupravenými (otevřené) částicemi za působícího magnetického pole 99 mT (trojúhelník směřující dolů), 205 mT (čtverec), 308 mT (trojúhelník směřující nahoru). ....	37
Obr. 2-27 Mez toku MR kapaliny v závislosti na magnetické indukci s koncentrací částic 60 hm.% (kosočtverec) a 80 hm.% (trojúhelník) pro upravené (vyplněné) neupravené (otevřené) částice. ....	38
Obr. 2-28 Sedimentační testy vzorků MR kapalin obsahující upravené částice (vyplněné) a neupravené částice (otevřené) s použitím (čtverec) a bez použití (trojúhelník) nanočástic. ....	38
Obr. 2-29 Stabilita neupravených částic (plná čára) a polymerizovaných částic (čárkovaná čára) vůči termální oxidaci. ....	39
Obr. 2-30 Magnetizace neupravených částic (plná čára) a upravených částic (čárkovaná čára). ....	39
Obr. 2-31 Závislost smykového napětí na smykovém spádu pro neupravené částice (otevřené) a upravené částice (vyplněné) v přítomnosti magnetického pole (kA/m): 0 (kruh), 22 (trojúhelník), 45 (čtverec), 87 (trojúhelník směřující dolů). ....	40
Obr. 2-32 Sedimentační stabilita MR kapaliny s neupravenými částicemi (plná čára) a polymerizovanými částicemi (čárkovaná čára). ....	40
Obr. 2-33 Snímek FTIR neupravených částic (A), C7 (B), C11 (C), C17 (D). ....	41
Obr. 2-34 SEM snímky. Neupravené částice (A), C7 (B), C11 (C), C17 (D). ....	42
Obr. 2-35 Měření smykového napětí závislé na smykovém spádu při magnetické indukci 0,6 T. Neupravené částice (černá), C7 (červená), C11 (modrá), C17 (zelená). ....	42
Obr. 2-36 Sedimentační testy pro neupravené částice (růžová), C7 (červená), C11 (modrá), C17 (černá). ....	43

Obr. 2-37 SEM snímky (a) CMP částic, (b) CI částic. ....	43
Obr. 2-38 TEM snímky (a) CMP částic, (b) CI částic. ....	44
Obr. 2-39 Závislost smykového napětí na smykovém spádu pro CMP částice a různé intenzity magnetické indukce: 0 T (I), 0,1 T (II), 0,2 T (III), 0,3 T (IV), 0,4 T (V). ....	44
Obr. 2-40 Sedimentační test (a) CMP částic, (b) CI částic. ....	45
Obr. 3-1 Sedimentační testy pro MR kapaliny s částicemi o velikosti 2 $\mu\text{m}$ (vlevo) a 44 $\mu\text{m}$ (vpravo). ....	47
Obr. 3-2 Rychlost sedimentace pro různé velikosti částic a jejich objemové koncentrace. ....	47
Obr. 3-3 Smykové napětí pro různé magnetické toky a koncentrace sekundární složky (0–40 %). ....	48
Obr. 4-1 Schématické znázornění postupu této práce. ....	53
Obr. 4-2 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40 s koncentrací 7,5 hm.% znázorňující účinek aktivátoru s aditivem. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	57
Obr. 4-3 Schématické znázornění funkce měřicího zařízení sedimentace. ....	60
Obr. 4-4 Křivky magnetické indukce v závislosti na poloze pro jednotlivé časové intervaly. ....	61
Obr. 4-5 Měření sedimentace vzorku MR kapalinu s částicemi OM s použitím a bez použití aditiva. Závislost polohy hladiny částic na čase. Použitý vzorek s aditivem obsahuje navíc aktivátor. ....	62
Obr. 4-6 Rychlost sedimentace pro jednotlivé naměřené body v závislosti na čase (vzorek „CLAYTONE 40 (4%)“) se zvláštním vyznačením rychlosti sedimentace při překročení 5 mm (vyhodnocené body jsou spojeny čarou). ....	63
Obr. 4-7 Rotor Z20 (vlevo) a DG43 (vpravo) pro reometr HAAKE Rotovisco 1. ....	64
Obr. 5-1 Sedimentační testy aditiva LUBRIZOL 890, ARCOT 626 a CCK 400D. Pro tento graf jsou vybrány tři vzorky dosahující nejnižší rychlosti sedimentace. ....	67
Obr. 5-2 Sedimentační testy pro všechny použité koncentrace aditiva LUBRIZOL 890. ....	68
Obr. 5-3 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE APA. ....	69
Obr. 5-4 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40. Pro lepší znázornění jsou upraveny osy spolu s jednotkou času na ose x. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	71
Obr. 5-5 Tokové křivky vzorků MR kapalin použitých pro sedimentační testy. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	71
Obr. 5-6 Toková křivka vzorků MR kapalin s aditivem (CLAYTONE 40) o koncentrací 4,4 hm.%. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	72

Obr. 5-7 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací aditiva (CLAYTONE 40) 7,5 hm.%. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	73
Obr. 5-8 Reálná toková křivka s Bingham-plastickým modelem pro vzorek MR kapaliny „CLAYTONE 40 (7,5%) (3.)“. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	74
Obr. 5-9 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací aditiva (CLAYTONE 40) 4 hm.% včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	75
Obr. 5-10 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací 4,85 hm.% aditiva CLAYTONE 40 včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	75
Obr. 5-11 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací 6 hm.% aditiva CLAYTONE 40 včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	76
Obr. 5-12 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3, pouze vzorek MR kapaliny „Bez aditiv“ je vytvořen s nosnou kapalinou směsí OL-J3 a OL-J32. ....	77
Obr. 5-13 Sedimentační testy aditiva CLAYTONE 40. Pro lepší znázornění jsou upraveny osy spolu s jednotkou času na ose x. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3. ....	78
Obr. 5-14 Tokové křivky vzorků MR kapalin použitých pro sedimentační testy. Nosná kapalina je tvořena olejem OL-J3. Vzorek MR kapaliny „Bez aditiv“ je vytvořen se směsí OL-J3 a OL-J32 jako nosná kapalina. ....	79
Obr. 5-15 Tokové křivky vzorků MR kapalin s koncentrací 2 hm.% aditiva CLAYTONE 40 včetně naměřené reálné tokové křivky. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3. ....	80
Obr. 5-16 Sedimentační test MR kapaliny s částicemi HQ a aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.%. v porovnání s MR kapalinou, která se liší pouze použitými částicemi (OM). Nosná kapalina je tvořena směsí OL-J3 a OL-J32. ....	81
Obr. 5-17 Dlouhodobý průběh sedimentačního testu MR kapaliny s částicemi HQ a aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.%. v porovnání s MR kapalinou, která se liší pouze použitými částicemi (OM). Směs OL-J3 a OL-J32 tvoří nosnou kapalinu. ....	82
Obr. 5-18 Naměřené tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.% a částicemi OM, nebo HQ. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	82
Obr. 5-19 Sedimentační test MR kapaliny s polymerizovanými částicemi v porovnání s MR kapalinou s neupravenými částicemi. ....	84
Obr. 5-20 Sedimentační test MR kapaliny obsahující emulzi a upravené částice o velikosti 1,8-2,3 μm v porovnání s MR kapalinou s částicemi OM a směsí olejů OL-J3 a OL-J32. ....	85

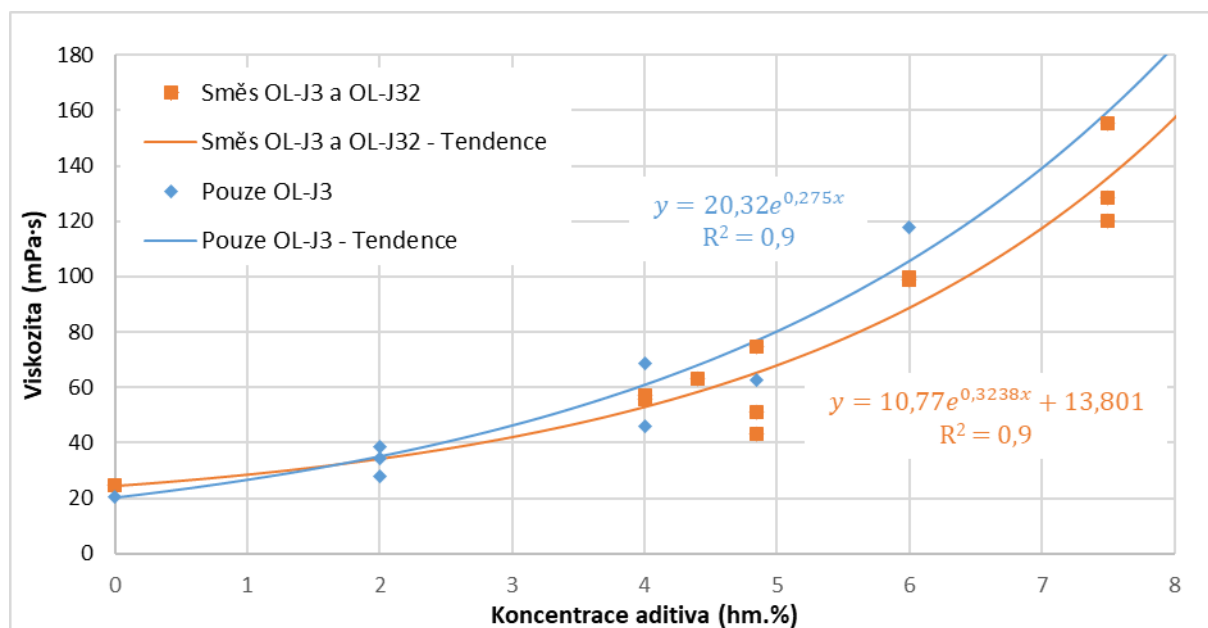
Obr. 6-1 Výsledky sedimentačních testů aditiva CLAYTONE APA a jejich trend, v závislosti na koncentraci aditiva. ....	88
Obr. 6-2 Výsledky sedimentačních testů aditiva CLAYTONE APA a jejich trend s porovnáním jiných studií. ....	88
Obr. 6-3 Výsledky sedimentačních testů aditiva CLAYTONE 40 a jejich trend, v závislosti na koncentraci aditiva (nahore) a v logaritmickém měřítku (dole). ....	90
Obr. 6-4 Viskozita pro všechny měřené vzorky MR kapalin (s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32 a pouze olejem OL-J3). ....	91
Obr. 6-5 Mez toku pro všechny měřené vzorky MR kapalin (s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů OL-J3 a OL-J32 a pouze olejem OL-J3). ....	92
Obr. 6-6 Porovnání částic OM a HQ v dosažené viskozitě. ....	93
Obr. 6-7 Porovnání částic OM a HQ v dosažené meze toku a statické meze toku. ....	93
Obr. 6-8 Sedimentační test komerční kapaliny LORD MRF-122ED a vzorek MR kapaliny podobné viskozity. ....	95
Obr. 6-9 Sedimentační křivky pro vzorek s nosnou kapalinou tvořenou emulzí („Emulze“), vzorek s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů a částicemi o velikost 3,9–5,2 $\mu\text{m}$ („Bez aditiv“) a vzorek s nosnou kapalinou tvořenou směsí olejů a částicemi o velikost 2 $\mu\text{m}$ („Částice HQ“). ....	96

## 11 SEZNAM TABULEK

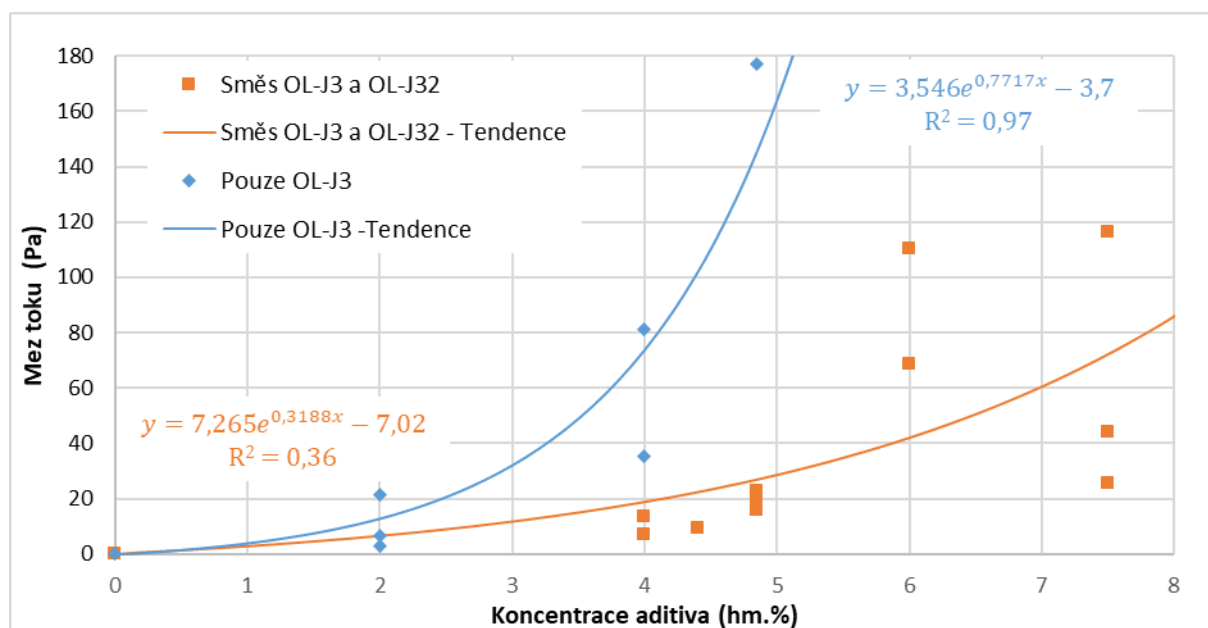
Tab. 2-1 Označení vzorků s ohledem na velikost použitých částic. ....	19
Tab. 2-2 Označení vzorků pro měření na rotačním reometru neopotřebovaných (Control group) a opotřebovaných (Experimental group) částic. ....	20
Tab. 2-3 Označení a názvy aditiv vzorků MR kapalin. ....	26
Tab. 2-4 Složení prezentované MR kapaliny pro patent. ....	32
Tab. 2-5 Porovnání účinku aditiva Claytone EM, nebo Claytone LS s nosnou kapalinu o jiných poměrech. ....	33
Tab. 2-6 Hodnoty meze toku a viskozity pro různý poměr aditiva Claytone EM s Claytone LS. ....	33
Tab. 2-7 Sedimentační tvrdost pro různá jílová aditiva a aktivátory. ....	35
Tab. 2-8 Sedimentační tvrdost pro různé koncentrace aditiva Rheolube 737. ....	35
Tab. 2-9 Měřené vzorky MR kapalin. ....	36
Tab. 3-1 Procentuální navýšení disperze usazených částic ze studií zabývajících se polymerizací částic. ....	50
Tab. 3-2 Procentuální navýšení disperze usazených částic ze studií zabývajících se účinky aditiv. ....	51
Tab. 4-1 Částice použité v této práci, jejich označení a použitá nosná kapalina. ....	55
Tab. 4-2 Zkoumaná aditiva a jejich koncentrace pro jednotlivé vzorky MR kapalin. Vzorky obsahující samotný olej OL-J3 jako nosnou kapalinu jsou vyznačeny tučně. ....	56
Tab. 4-3 Složení vzorků MR kapalin podle částic, nosné kapaliny a provedeném měření. ....	58
Tab. 4-4 Podrobný popis vzorků použité pro sedimentační testy. ....	60
Tab. 4-5 Měřicí prvky Měřicího standu. ....	61
Tab. 4-6 Podrobný popis vzorků obsahující aditivum CLAYTONE 40, pro které byla změřena toková křivka. Tučně vyznačená koncentrace aditiva znamená měření na odlišném rotačním reometru. ....	64
Tab. 5-1 Použité koncentrace aditiva LUBRIZOL 860, ARCOT 626 a CCK 400D pro sedimentační testy. ....	66
Tab. 5-2 Výsledky sedimentačních testů a nejnižší dosažené rychlosti sedimentace pro aditiva LUBRIZOL 860, ARCOT 626 a CCK 400D. ....	67
Tab. 5-3 Výsledky sedimentačních testů (rychlost sedimentace a pozice sedimentu) pro aditivum CLAYTONE APA. ....	69

Tab. 5-4 Výsledky sedimentačních testů pro vzorky MR kapalin obsahující aditivum CLAYTONE 40 a hodnoty jejich tokových křivek. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	73
Tab. 5-5 Hodnoty tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 (7,5%) včetně dvou jiných MR kapalin o stejné koncentraci. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. ....	73
Tab. 5-6 Výsledky sedimentačních testů pro aditivum CLAYTONE 40 s nosnou kapalinou tvořenou olejem OL-J3. ....	77
Tab. 5-7 Hodnoty tokových křivek a rychlosti sedimentace pro vzorky MR kapalin obsahující aditivum CLAYTONE 40. Nosná kapalina je tvořena olejem OL-J3. Tučně vyznačené hodnoty jsou zjištěny na rotačním reometru HR-1. ....	79
Tab. 5-8 Hodnoty tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 (2%) včetně dvou jiných MR kapalin o stejné koncentraci. Nosnou kapalinu tvoří olej OL-J3. ....	80
Tab. 5-9 Hodnoty tokové křivky pro vzorek MR kapaliny s aditivem CLAYTONE 40 o koncentraci 4,85 hm.% a částicemi OM, nebo HQ. Nosnou kapalinu tvoří směs olejů OL-J3 a OL-J32. Tučně vyznačené hodnoty byly naměřeny na rotačním reometru HR-1. ....	83
Tab. 5-10 Výsledek sedimentačního testu MR kapaliny s polymerizovanými částicemi (rychlost sedimentace a pozice sedimentu). ....	84

## 12 SEZNAM PŘÍLOH



Příloha I Závislost viskozity na koncentraci aditiva CLAYTONE 40, včetně naměřených bodů.



Příloha II Závislost meze toku na koncentraci aditiva CLAYTONE 40, včetně naměřených bodů.



## Technical Note

# Influence of clay-based additive on sedimentation stability of magnetorheological fluid

J Roupec<sup>1</sup> , L Michal<sup>1</sup>, Z Strecker<sup>1</sup> , M Kubík<sup>1</sup> , O Macháček<sup>1</sup> and H J Choi<sup>2</sup> <sup>1</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic<sup>2</sup> Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Republic of KoreaE-mail: [strecker@fme.vutbr.cz](mailto:strecker@fme.vutbr.cz)

Received 12 October 2020, revised 23 November 2020

Accepted for publication 14 December 2020

Published 7 January 2021

**Abstract**

Sedimentation stability is one of the most important features of magnetorheological (MR) fluids. Clay-based additives are known for improving the stability of the MR fluids. This article describes the dependency of the clay-based additive concentration on the sedimentation stability and the rheological properties of MR fluids in non activated state (without magnetic field). The sedimentation was measured for two different base oil viscosities, two different carbonyl iron particle sizes, and additive concentration between 2 and 6 wt%. The measurements showed that the sedimentation rate exponentially decreases with the additive concentration, while the yield stress is rising. The measurements of rheological properties also showed the dependency of rheological properties of MR fluid with a clay-based additive on loading history. The influence of carrier fluid viscosity or particle size has a minor effect on the sedimentation in comparison with the clay-based additive. The addition of 6 wt% slows down the sedimentation by more than 3000 times compared to MR fluid without additives. The MR fluid with 4.85% of clay-based additive achieves slightly better sedimentation stability than commercial MR fluid LORD MRF122.

**Keywords:** organo-clay, additive, MR fluid, sedimentation stability

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

**1. Introduction**

Magnetorheological fluids (MR fluids or MRFs) are suspensions of iron micron sized-particles dispersed in a non-magnetic fluid which significantly change their properties depending on the surrounding magnetic field. In 1948, Jacob Rabinow described electromagnetically controlled fluid clutch using MR fluid for the first time [1].

MR fluids are usually considered as Bingham fluids with significant yield (initial) stress [2]. Common MR fluids with spherical micro-sized Fe particles reach a value up to 100 kPa [3]. The MR effect (MR effect) is a state of dispersed particles that in the presence of a magnetic field are forced to make

chains roughly parallel to the line of the magnetic force [4, 5]. These features seem to be advantageous for use in industrial devices with controllable force like dampers [6–9], brakes, and clutches [10–12]. Low sedimentation stability has been one of the biggest obstacles which have limited common industrial use of MR systems.

Sedimentation, therefore, belongs to one of the most important features of a MR fluid which determines the functionality of MR devices. Whereas a decrease of CI (carbonyl iron) particle concentration in the upper part of MR devices decreases the MR effect and hence reduces its working range, hard sediment on the bottom of the device can cause serious damage to the device. The reason for sedimentation is the

gravitational force on iron particles caused by a high density of iron compared to the density of carrier fluid. This phenomenon can be significantly slowed down by several modifications:

Zhang *et al* [13] observed the influence of particle size on the sedimentation rate. The results showed that smaller particles improve sedimentation stability (and wear), but also decrease the yield stress. Rosenfeld *et al* [14] used for MR fluid an addition of nanopowder iron, which proved to increase the zero-field yield stress in comparison with micron-sized particles. However, this addition decreased the magnetic field dependency yield stress. Zhu *et al* [15], Kim *et al* [16], or Leong *et al* [17] confirmed the positive effect of nanoparticles on sedimentation stability. Zhu *et al* [15] used the nanoparticles which were prepared by the direct current (DC) arc discharge method which proved to achieve almost the same magnetic properties as standard CI microparticles. Bae *et al* [18] used microcrystalline cellulose particles to improve sedimentation stability. However, these additional particles increase plastic viscosity in a non-activated state. Wereley *et al* [19] created MR fluid by mixing two different powder sizes—micron-sized and up to 15% of nanometer-sized particles. Fifteen percent of wt content of nanoparticles increased the formation of mudline from 20 to 180 min while maintaining almost the same yield stresses in both activated and non-activated states. This conclusion was confirmed in studies [2, 20, 21]. Ngatu *et al* [3] also mixed 6–10  $\mu\text{m}$  iron particles with iron nanowires which also significantly improved the sedimentation stability with only a small impact on the yield stress. Shah and Choi [22] optimized MR fluid properties using bi-disperse plate-like particles. Although the nanoparticles have a positive effect on sedimentation, their higher content causes the reduction of magnetic field dependency yield stress [23]. Kikuchi *et al* [24] used the rotor as a centrifugal accelerator of tested MR fluid samples to reduce the time for the sedimentation tests. They stated that on-negligible differences in the results obtained from the centrifugal acceleration test and gravitational test can be found.

The gravitational force on the particles can be also compensated by coating them with low specific density material, which causes higher buoyancy. Mrlík and Pavlinek [25], Chae *et al* [26] and Cheng *et al* [27] coated MR particles with various polymers. Their measurements proved better sedimentation stability of MR fluids using coated particles; however, such modification of particles is extremely expensive and it is, therefore, suitable only for special MR devices.

The sedimentation rate can be slowed down using various additives. The most common anti-sedimentation agents are fumed silica [28] or clay-based agents [29–32]. The clay particles fill the space between the CI particles and hence prevent the CI particles from falling through the fluid. The side effect of these additives is the change of rheological properties of MR fluid, particularly the increase of yield stress and plastic viscosity in the non-activated state. Lopez *et al* [33] prepared the suspension of kerosene with 10% of CI particles and various contents of clay additives. The measurements showed that the rheological properties of the MR fluid with organoclay additive are also very time dependent on the course of the

**Table 1.** Main properties of base oils.

	OL-J3	OL-J32	Mixture OL-J3:OL-J32 (73:27 wt%)
Density ( $\text{kg m}^{-3}$ )	838	862	845
Kinematic viscosity (20 °C) ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ )	8.9	37.1	15.4
Shear viscosity (20 °C) (mPa s)	7.5	32	13

shear rate. The influence of the additive on the sedimentation rate was in contrast to [29–31] very small, probably due to the unusual composition of this MR fluid.

Although the clay-based additives are cheap and significantly improve the sedimentation stability, the rise of yield stress and plastic viscosity in a non-activated state decrease the dynamic range of MR devices. Therefore, there is always a trade-off between the dynamic range and the sedimentation stability. This article experimentally evaluates the influence of clay-based additives on sedimentation stability and rheological properties which should be useful for choosing the best content of the additive for the required sedimentation stability.

## 2. Materials and methods

The aim of this work was an experimental description of sedimentation stability and suspension rheology without a magnetic field and finding the mathematical description between the additive concentration and sedimentation speed. The sedimentation stability of MR fluids in the activated state was not measured because the majority of MR fluid volume in MR devices is out of the magnetic field. All the presented measurements were conducted at zero magnetic field. The sedimentation stability was observed in dependency on the following parameters:

- The concentration of clay-based additive and its activator
- The viscosity of the base fluid
- Size of CI particles

The sedimentation of all the fluids was measured at room temperature (22 °C–26 °C).

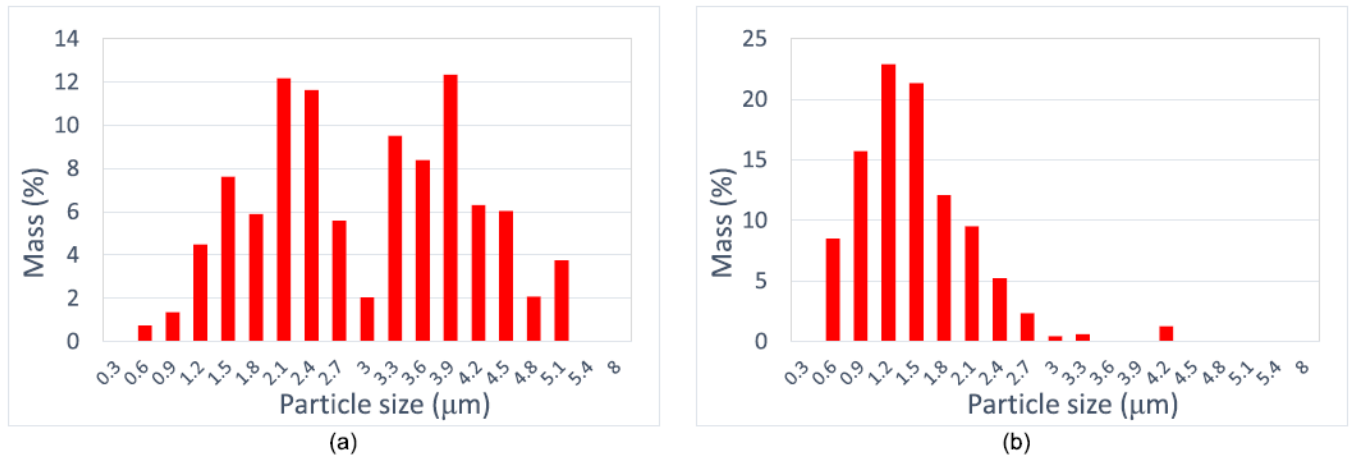
### 2.1. Preparation of MR fluid

As a base oil, mineral oils Paramo OL-J3 and OL-J32 were used. The parameters of these oils are in table 1:

Two different viscosities (at 20 °C) of carrier fluid were used for sedimentation tests:

- 7.5 mPa s—Low base oil viscosity (pure OL-J3).
- 13 mPa s—High base oil viscosity (73 wt% of OL-J3 and 27 wt% of OL-J32) which corresponds to the viscosity of commercial MR fluid MRF122 from Lord company.





**Figure 1.** The size distribution of the particles measured from SEM photos (a) OM grade particles; (b) HQ grade particles.

As an anti-sedimentation agent, organophilic phyllosilicate Claytonite 40 was used. The concentrations between 2 and 6 wt% in carrier fluid were tested. This additive requires the use of an activator. A mixture of propylene carbonate/water (95/5) was used. The rate of CLAYTONE 40 to the activator was 60:40 wt%.

For the tests, CI particles from the BASF company were used. The particle concentration is 22% by volume in every sample. Two different sizes were used: (a) BASF OM; (b) BASF HQ. The weight distribution of particle size, obtained from scanning electron microscope (SEM) photos, is in figure 1.

The preparation of the MR fluid consisted of the following steps: (a) adding additive CLAYTONE 40 to the base oil and mixing at high stirring speed 15 min; (b) adding of the activator—mixing 15 min; (c) adding of CI particles and mixing 3 h.

The iron particles and the additive changes the rheological behavior of the final mixture. Whereas the particles change (without magnetic field) only the viscosity, the clay-based additives change the behavior of the fluid from Newtonian to Bingham. The rheological properties of the final MR fluids were measured by viscosimeters Haake ROTOVISCO 1 and TA Instruments HR-1. The flow curve of measured MR fluids is fitted by the Bingham-plastic model (1), which is often used for the description of MR fluid flow curves.

$$\tau = \tau_y + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

where

$\tau$  (kPa) shear stress

$\tau_y$  (Pa) yield stress

$\mu$  (Pa s) plastic viscosity

$\dot{\gamma}$  (s<sup>-1</sup>) shear rate

For each fluid, the shear stress  $\tau$  was measured at shear rates  $\dot{\gamma}$  400 and 800 s<sup>-1</sup>. The values of shear stress were changing in time after setting a constant shear rate. Therefore, the value of shear stress was obtained from the average value between 10 and 30 s of maintaining a constant shear rate, when the shear stress had stabilized. These two values were fitted to

the equation (1) and calculated yield stress  $\tau_y$  and plastic viscosity  $\mu$ . For several MR fluids, the flow curve was directly measured to verify Bingham-plastic behavior. The flow curves were obtained from a 40 s long logarithmic sweep of shear rate within 0.01–1000 s<sup>-1</sup>.

## 2.2. Sedimentation measurement

The sedimentation rate was measured by a stand that can measure the density of iron particles in the MR fluid sample. The scheme of the measuring stand is shown in figure 2. The test tube with the sample of MR fluid is lifted up and down through the magnetic active zone created by a magnetic circuit with a coil. The magnetic flux density is measured by the Hall probe. The dependency of the magnetic flux density is recorded in dependency on the position of the tube. The higher concentration of iron particles rapidly reduces the magnetic resistance of the magnetic circuit, which causes the rise of measured magnetic flux density. The lift is automatically turned on by a control circuit based on Arduino, which secures an automatic measurement with a period of 10 min (for fast settling particles) or 30 min (for slow settling particles). The sedimentation rate is determined by the position of the mudline dependent on the time. Mudline is an upper surface of particle sediment with the same density as an unsettled sample of MR fluid with homogeneously dispersed particles. All sedimentation tests were carried out at room temperature. The sedimentation rate is calculated from linear interpolation of the mudline position in time after the end of mixing. This method is described in detail in [34].

## 3. Results and discussion

### 3.1. The dependency of the concentration of the additive—low base oil viscosity

Figures 3 and 4 show the sedimentation of MR fluid with carrier fluid viscosity of 7.5 mPa s. The results prove the dependency of the sedimentation rate on the content of CLAYTONE 40 additive.

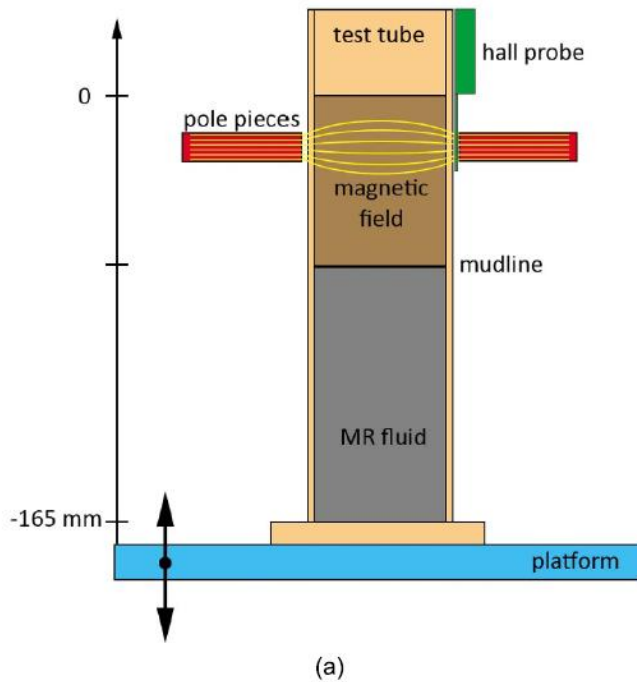


Figure 2. Scheme of the sedimentation measuring stand (a); real sedimentation measuring stand (b).

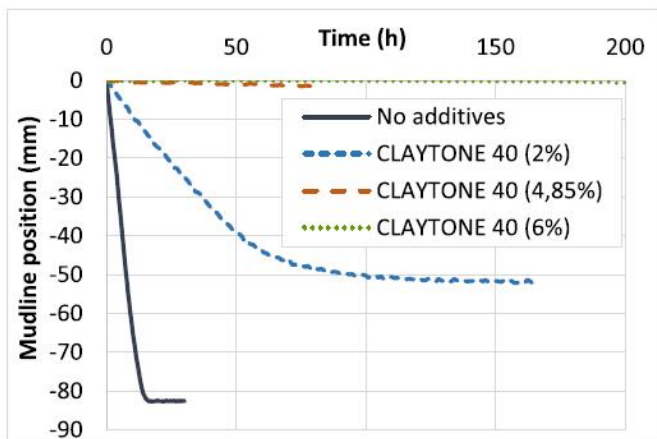


Figure 3. The time mudline position in time for the various concentration of CLAYTONE 40 additive (7.5 mPa s base fluid viscosity).

Figure 3 shows that the sedimentation rate can be considered as constant within a certain period after mixing. At some time, the majority of particles settle down. After this time, the sedimentation rate slows down until the mudline position stabilizes. This behavior can be seen for MR fluid without additives. The sedimentation rate is  $8.6 \text{ mm h}^{-1}$  for the time 18 h after mixing. After that time, the mudline position stabilizes at 82.6 mm under the surface. The volume above the mudline consist of the pure base oil.

The sedimentation rate of the MR fluid with 2% of the additive is significantly lower ( $0.089 \text{ mm s}^{-1}$ ) for 50 h. The sedimentation rate gradually drops to zero between 50 and 150 h. After that time, the mudline position stabilizes at 52 mm

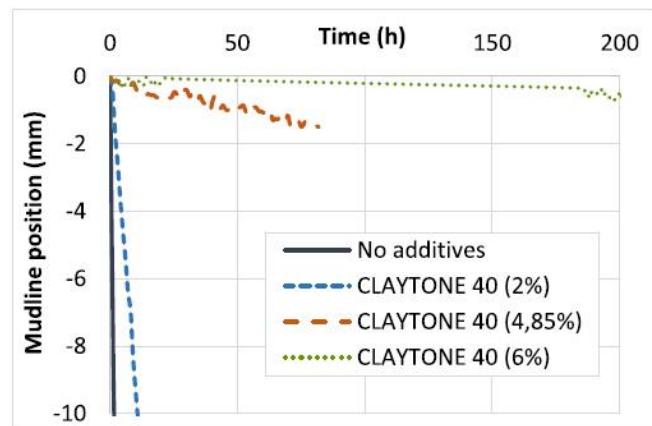


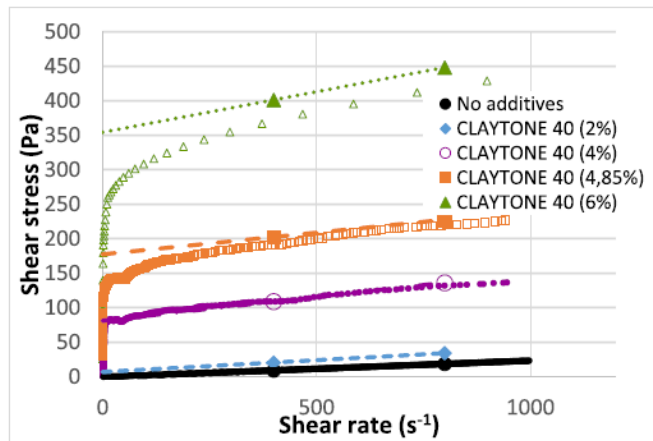
Figure 4. The time mudline position in time for the various concentration of CLAYTONE 40 additive—detail (7.5 mPa s base fluid viscosity).

under the surface. The difference in mudline position of the MR fluid without additives and 2% of additive is probably caused by the claytone particles filling the space between the iron particles.

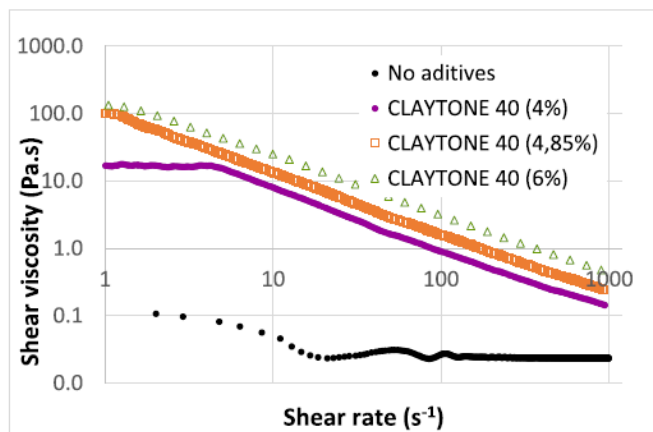
The sedimentation rate of MR fluids with 4.85% and 6% of additives is  $0.0158$  respectively  $0.0025 \text{ mm h}^{-1}$ . In these cases, the sedimentation rate is constant in the whole measurement interval. The dependency of mudline position on the time can be seen in figure 4.

The additive also changes the rheological properties of the MR fluid, which can be seen in figures 5 and 6. It is obvious that the additive causes the rise of yield stress and also plastic viscosity. Figure 5 also compares the measured flow curves with a fitted line corresponding to the Bingham model made





**Figure 5.** Fluid curves of MR fluids in dependency on CLAYTONE 40 additive (7.5 mPa s base fluid viscosity)—shear stress dependency.



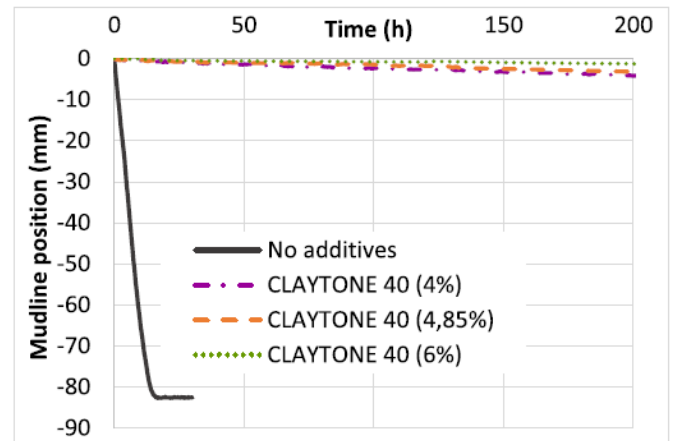
**Figure 6.** Fluid curves of MR fluids in dependency on CLAYTONE 40 additive (7.5 mPa s base fluid viscosity)—shear viscosity dependency.

of two points for shear rate 400 and 800  $\text{s}^{-1}$ . For a 4% concentration of additive, the flow curve obtained from the shear rate sweep corresponds well with the Bingham-plastic model fitted into the shear stress measured at constant shear rates. For higher additive concentrations, the yield stress calculated from the Bingham-plastic model is higher than the yield stress measured from the flow curve.

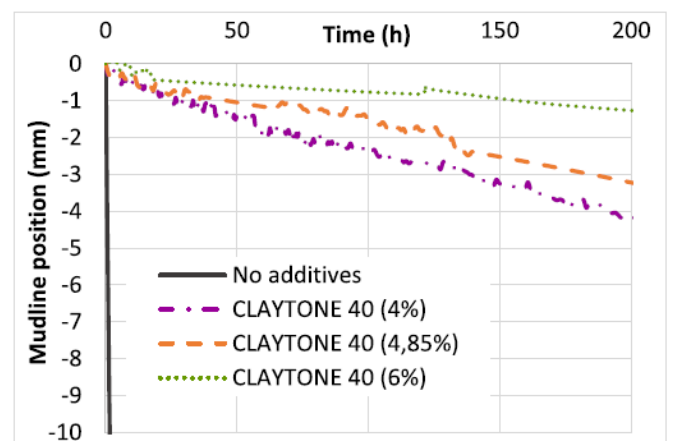
### 3.2. The dependency of the concentration of the additive—high base oil viscosity

The following set of measurements was done with the carrier fluid viscosity of 13 mPa s. Again, the concentration of the clay-based additive significantly slows down the sedimentation rate. The sedimentation rate for this base fluid and the additive concentration of 4% was, contrary to the assumptions, faster than in the case of the MR fluid from section 3.1 (see figures 7 and 8).

Figures 9 and 10 compare the measured flow curves of MR fluids obtained from the shear rate sweep with a flow curve



**Figure 7.** The time mudline position in time for the various concentration of CLAYTONE 40 additive (13 mPa s base fluid viscosity)—overview.



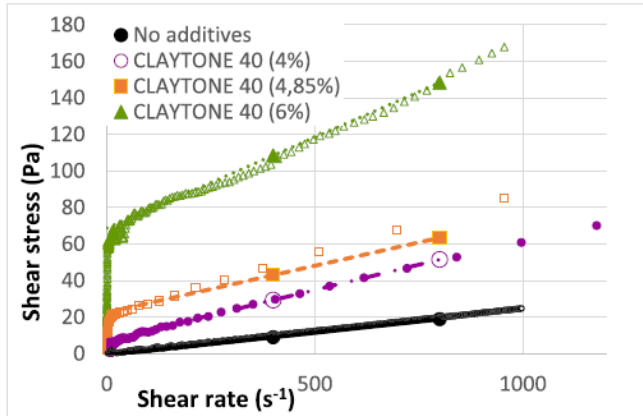
**Figure 8.** The time mudline position in time for the various concentration of CLAYTONE 40 additive (13 mPa s base fluid viscosity)—detail.

obtained from the Bingham-plastic model (1) fitted into measured points for shear rate 400 and 800  $\text{s}^{-1}$ . In this case, the yield stress calculated using equation (1) corresponds to the yield stress measured directly from a shear rate sweep.

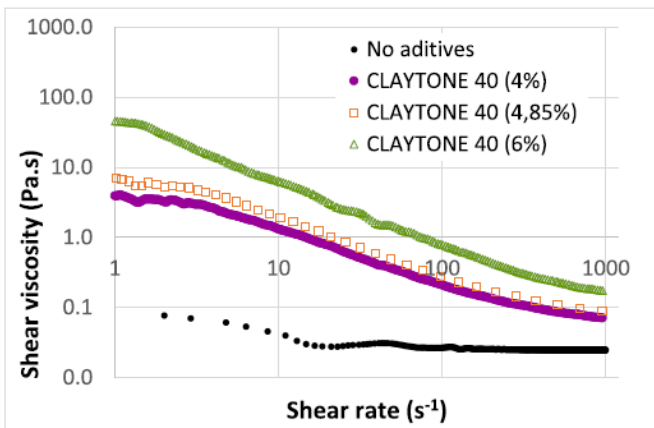
### 3.3. The dependency of the Cl particles size

Figures 11 and 12 compare the sedimentation of MR fluids with particle size 2  $\mu\text{m}$  (HQ) and 3.9–5.2  $\mu\text{m}$  (OM). The concentration of CLAYTONE 40 for both MR fluids was 4.85 wt%. The base fluid viscosity was 13 mPa s.

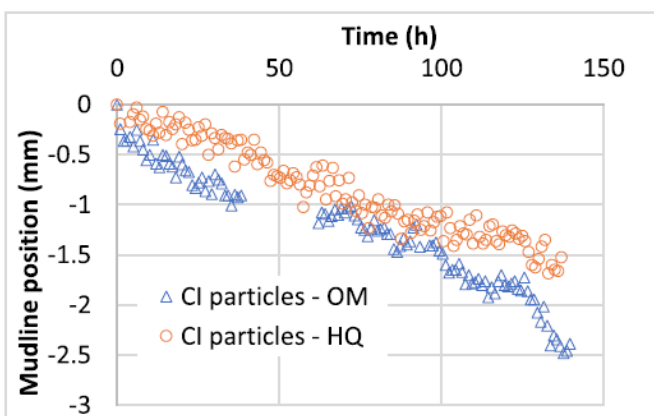
The sedimentation rate is higher for the bigger particle size. It can be seen that the difference between the fluids rises in time. Figure 12 also shows the sedimentation stability of MR fluid with 4.85 wt% of CLAYTONE additive compared to the commercial MR fluid LORD MRF-122ED. Both MR fluids with 4.85 wt% of CLAYTONE 40 additive exhibit better stability.



**Figure 9.** Flow curve of the MR fluids with various content of CLAYTONE 40 additive (13 mPa s base fluid viscosity)—Shear stress dependency.



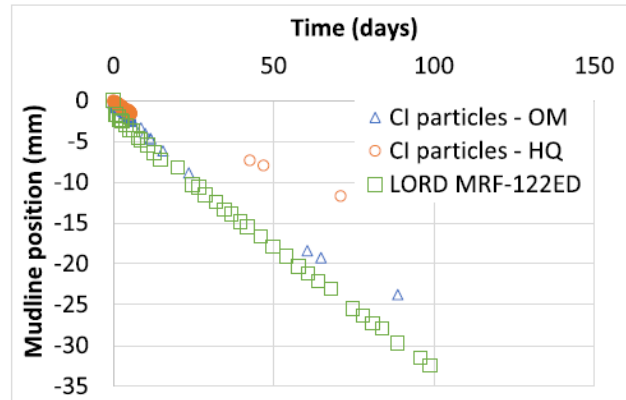
**Figure 10.** Flow curve of the MR fluids with various content of CLAYTONE 40 additive (13 mPa s base fluid viscosity)—Shear viscosity dependency.



**Figure 11.** Measured dependency of the CI particles size on the sedimentation speed—short term period.

### 3.4. Measurement evaluation

The sedimentation rates of MR fluids and measured or calculated rheological properties of all tested MR fluids are summed



**Figure 12.** Measured dependency of the CI particles size on the sedimentation speed—long term period.

up in figure 13 and table 2. Within the tested concentration of CLAYTONE 40 additive, the sedimentation rate exponentially decreased with increasing concentration of the additive. In contrast to the expectations, the MR fluid with a more viscous carrier fluid (13 Pa s) exhibited a faster sedimentation rate for additive concentrations above 6% compared to the MR fluid based on low viscosity carrier fluid (7.5 Pa s). The faster sedimentation rate can be, however, explained by the lower yield stress and plastic viscosity of the MR fluid composed of carrier fluid with viscosity 13 Pa s for the same concentrations of the CLAYTONE 40 additive. The CLAYTONE 40 additive causes the increase of plastic viscosity and yield stress. These two parameters can indicate the sedimentation rate. However, there is no straightforward dependency between yield stress and sedimentation rate. The reason for this behavior can be the time-dependency of rheological properties on shear rate history caused by the additive (thixotropy), which was also observed by [33]. That means that the measured/calculated yield stress is smaller for a mixed state in comparison with the standstill sample. The comparison of the sedimentation rate of MR fluids with different particle sizes showed that the smaller CI particles slow down the sedimentation rate. The sedimentation stability of MR fluid with OM particles and 4.85% of the organoclay additive was slightly better ( $0.0158 \text{ mm h}^{-1}$ ) than commercial MR fluid MRF122 DG from LORD company ( $0.0208 \text{ mm h}^{-1}$ ).

## 4. Conclusions

The presented measurements proved the exponential dependency of the sedimentation rate on the clay-based additive concentration for two different base oils. The measurements also showed, that clay-based additive also changes the rheological properties of the fluid. The behavior of the fluid without magnetic field changes from Newtonian to Bingham. Increasing the content of the additive also causes the rise of the yield stress, which will decrease the dynamic range of MR devices. The found dependencies can help to choose the proper additive concentration to reach the desired sedimentation stability but

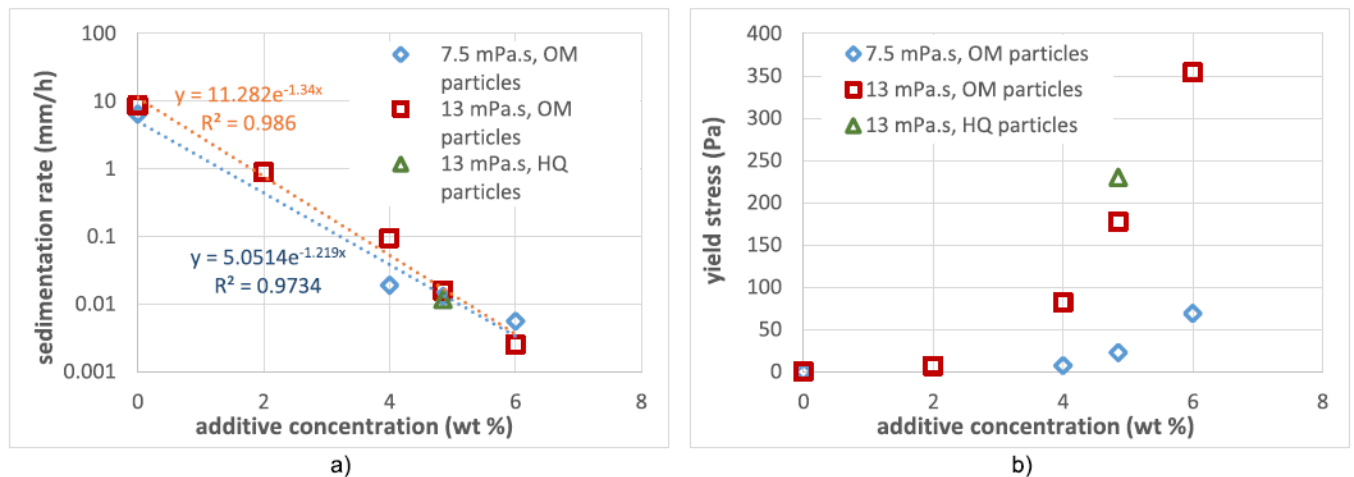


Figure 13. Sedimentation rate in dependency on additive concentration, base fluid viscosity, and CI particle size.

Table 2. Sedimentation rates of measured MR fluids.

Carrier fluid viscosity	CI particles	Concentration of CLAYTONE 40 (wt%)	Plastic viscosity (mPa s)	Yield stress (Pa)	Sedimentation rate (mm h <sup>-1</sup> )
7.5	OM	—	20.3	0	8.6
7.5	OM	2	34.4	6.8	0.887
7.5	OM	4	68.7	81.3	0.095
7.5	OM	4.85	62.9	177.3	0.0158
7.5	OM	6	117.7	354.1	0.0025
13	OM	—	24.6	0	6.46
13	OM	4	55.5	7.2	0.0189
13	OM	4.85	51.2	22.6	0.013
13	OM	6	99.5	68.8	0.0056
13	HQ	4.85	91.8	229.9	0.0117

to cause only a small increase in yield stress at zero magnetic field.

It can be anticipated, that the clay-based additives influence the rheological properties of MR fluid in an activated state (at a certain magnetic field). These measurements are prepared for the following paper.

It is, also, necessary to mention that none of the experimental MR fluids are suitable for operation in real MR devices because of the high abrasivity of the final compound. The suitable anti-wear agents and their impact on the MR fluid properties should also be found out in future work.

## Acknowledgments

The authors appreciate the sponsorship and a large amount of support provided by different agencies. The research project which led to the specific results reported in this article received funding from FEKT/FSI-J-20-6260, GAČR 20-23261Y, GAČR17-10660J, and FSI-S-20-6247.

## ORCID iDs

J Roupec <https://orcid.org/0000-0003-2862-2090>

Z Strecker <https://orcid.org/0000-0002-1598-487X>

M Kubík <https://orcid.org/0000-0003-0105-2921>

H J Choi <https://orcid.org/0000-0001-6915-4882>

## References

- [1] Rabinow J 1948 The magnetic fluid clutch *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.* **67** 1308–15
- [2] Ngatu G T and Wereley N M 2007 Viscometric and sedimentation characterization of bidisperse magnetorheological fluids *IEEE Trans. Magn.* **43** 2474–6
- [3] Ngatu G T, Wereley N M, Karli J O and Bell R C 2008 Dimorphic magnetorheological fluids: exploiting partial substitution of microspheres by nanowires *Smart Mater. Struct.* **17** 045022
- [4] Wang N, Liu X, Królczyk G, Li Z and Li W 2019 Effect of temperature on the transmission characteristics of high-torque magnetorheological brakes *Smart Mater. Struct.* **28** 057002
- [5] Wang N, Liu X, Sun S, Królczyk G, Li Z and Li W 2020 Microscopic characteristics of magnetorheological fluids subjected to magnetic fields *J. Magn. Magn. Mater.* **501** 166443
- [6] Goldasz J and Sapinski B 2013 Verification of magnetorheological shock absorber models with various piston configurations *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **24** 1846–64



- [7] Liu X, Wang N, Wang K, Chen S, Sun S, Li Z and Li W 2020 A new AI-surrogate model for dynamics analysis of a magnetorheological damper in the semi-active seat suspension *Smart Mater. Struct.* **29** 037001
- [8] Strecker Z, Roupec J, Mazúrek I, Macháček O and Kubík M 2018 Influence of response time of magnetorheological valve in Skyhook controlled three-parameter damping system *Adv. Mech. Eng.* **10** 168781401881119
- [9] Song X, Ahmadian M, Southward S and Miller L R 2005 An adaptive semiactive control algorithm for magnetorheological suspension systems *J. Vib. Acoust.* **127** 493–502
- [10] Güth D, Schamoni M and Maas J 2013 Magnetic fluid control for viscous loss reduction of high-speed MRF brakes and clutches with well-defined fail-safe behavior *Smart Mater. Struct.* **22** 094010
- [11] Kikuchi T, Abe I, Nagata T, Yamaguchi A and Takano T 2020 Twin-driven actuator with multi-layered disc magnetorheological fluid clutches for haptics (<https://doi.org/10.1177/1045389X20943958>)
- [12] Qin H, Song A, Zeng X and Hu S 2018 Design and evaluation of a small-scale multi-drum magnetorheological brake *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **29** 2607–18
- [13] Zhang Q, Liu X, Ren Y, Wang L and Hu Y 2016 Effect of particle size on the wear property of magnetorheological fluid *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016** 1–7
- [14] Rosenfeld N, Wereley N M, Radakrishnan R and Sudarshan T S 2002 Behavior of magnetorheological fluids utilizing nanopowder iron *Int. J. Mod. Phys. B* **16** 2392–8
- [15] Zhu W, Dong X, Huang H and Qi M 2019 Iron nanoparticles-based magnetorheological fluids: a balance between MR effect and sedimentation stability *J. Magn. Mater.* **491** 165556
- [16] Kim M W, Han W J, Kim Y H and Choi H J 2016 Effect of a hard magnetic particle additive on rheological characteristics of microspherical carbonyl iron-based magnetorheological fluid *Colloids Surf. A* **506** 812–20
- [17] Leong S A N, Mohd Samin P, Idris A, Mazlan S A and Rahman A H A 2016 Synthesis, characterization and magnetorheological properties of carbonyl iron suspension with superparamagnetic nanoparticles as an additive *Smart Mater. Struct.* **25** 025025
- [18] Bae D H, Choi H J, Choi K, Do Nam J, Islam M S and Kao N 2017 Microcrystalline cellulose added carbonyl iron suspension and its magnetorheology *Colloids Surf. A* **514** 161–7
- [19] Wereley N M, Chaudhuri A, Yoo J-H, John S, Kotha S, Suggs A, Radhakrishnan R, Love B J and Sudarshan T S 2006 Bidisperse magnetorheological fluids using Fe particles at nanometer and micron scale *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **17** 393–401
- [20] Trendler A-M and Bose H 2005 Influence of particle size on the rheological properties of magnetorheological suspensions *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1416–22
- [21] Iglesias G R, López-López M T, Durán J D G, González-Caballero F and Delgado A V 2012 Dynamic characterization of extremely bidisperse magnetorheological fluids *J. Colloid Interface Sci.* **377** 153–9
- [22] Shah K and Choi S-B 2015 The influence of particle size on the rheological properties of plate-like iron particle based magnetorheological fluids *Smart Mater. Struct.* **24** 015004
- [23] Susan-Resiga D, Bica D and Vékás L 2010 Flow behaviour of extremely bidisperse magnetizable fluids *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 3166–72
- [24] Kikuchi T, Kumagai T, Abe I and Inoue A 2017 Particle sedimentation in magnetorheological fluid and its effect *2017 IEEE Int. Conf. on Advanced Intelligent Mechatronics (AIM)* (IEEE) pp 767–72
- [25] Mrlik M and Pavlinek V 2016 Magnetorheological suspensions based on modified carbonyl iron particles with an extremely thin poly(n-butyl acrylate) layer and their enhanced stability properties *Smart Mater. Struct.* **25** 085011
- [26] Chae H S, Piao S H, Han W J and Choi H J 2018 Core/shell polystyrene/magnetite hybrid nanoparticles fabricated by pickering emulsion polymerization and their magnetorheological response *Macromol. Chem. Phys.* **219** 1700408
- [27] Cheng H, Wang M, Liu C and Wereley N M 2018 Improving sedimentation stability of magnetorheological fluids using an organic molecular particle coating *Smart Mater. Struct.* **27** 075030
- [28] Iyengar V R and Foister R T 2002 Use of high surface area untreated fumed silica in MR fluid formulation US US6451219B1
- [29] Chae H S, Piao S H, Maity A and Choi H J 2015 Additive role of attapulgite nanoclay on carbonyl iron-based magnetorheological suspension *Colloid Polym. Sci.* **293** 89–95
- [30] Aruna M N, Rahman M R, Joladarashi S and Kumar H 2019 Influence of additives on the synthesis of carbonyl iron suspension on rheological and sedimentation properties of magnetorheological (MR) fluids *Mater. Res. Express* **6** 086105
- [31] Foister R T, Iyengar V R and Yurgelevic S M 2004 Low-cost MR fluids with powdered iron US US6787058B2
- [32] Aruna M N, Rahman M R, Joladarashi S and Kumar H 2020 Investigation of sedimentation, rheological, and damping force characteristics of carbonyl iron magnetorheological fluid with/without additives *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* **42** 228
- [33] López-López M T, Gómez-Ramírez A, Durán J D G and Gonzalez-Caballero F 2008 Preparation and characterization of iron-based magnetorheological fluids stabilized by addition of organoclay particles *Langmuir* **24** 7076–84
- [34] Roupec J, Berka P, Mazúrek I, Strecker Z, Kubík M, Macháček O and Andani M T 2017 A novel method for measurement of MR fluid sedimentation and its experimental verification *Smart Mater. Struct.* **26** 107001